



Étude du vieillissement de biopolymères en milieu marin

Morgan Deroine

► To cite this version:

Morgan Deroine. Étude du vieillissement de biopolymères en milieu marin. Matériaux. Université de Bretagne Sud, 2014. Français. NNT : 2014LORIS354 . tel-01193329

HAL Id: tel-01193329

<https://theses.hal.science/tel-01193329>

Submitted on 4 Sep 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THESE DE L'UNIVERSITE DE BRETAGNE-SUD

sous le sceau de l'Université européenne de Bretagne

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE BRETAGNE-SUD

Mention : Sciences pour l'ingénieur

École doctorale SICMA

présentée par

Morgan DEROINÉ

Préparée à l'équipe d'accueil EA 4250

Laboratoire d'ingénierie de matériaux de Bretagne

Étude du vieillissement de biopolymères en milieu marin

Thèse soutenue le 12 décembre 2014

devant le jury composé de :

Bruno Fayolle

Professeur, Arts et Métiers ParisTech / Rapporteur

Laurent Lebrun

Maître de conférences HDR, Université de Rouen / Rapporteur

Stéphane Guilbert

Professeur, Montpellier SupAgro / Examineur

Guy César

Président de l'association SERPBIO / Invité

Antoine Le Duigou

Maître de conférences, Université de Bretagne-Sud / co-directeur de thèse

Peter Davies

Ingénieur de recherche HDR, IFREMER / co-directeur de thèse

Stéphane Bruzaud

Professeur, Université de Bretagne-Sud / directeur de thèse

« Nous n’héritons pas de la Terre de nos parents,
nous l’empruntons à nos enfants »

Antoine de Saint-Exupéry

Remerciements

Ces travaux ont été effectués au Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux de Bretagne (LIMATB) de l'université de Bretagne-Sud situé à Lorient en collaboration avec l'Institut Français de Recherche pour l'Exploitation de la Mer (IFREMER) de Brest. Je remercie tout d'abord Yves Grohens, responsable de l'équipe Polymères, Propriétés aux Interfaces et Composites, et Yvon Le Guen, responsable du service Matériaux et Structures, pour m'avoir accueillie au sein de leur laboratoire respectif.

Dans un second temps, j'adresse mes remerciements aux membres de jury, Monsieur Laurent Lebrun, Maître de conférences HDR à l'Université de Rouen, et Monsieur Bruno Fayolle, Professeur à l'ENSAM ParisTech (École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers), pour avoir accepté de juger et de rapporter mon travail ainsi que Monsieur Stéphane Guilbert, Professeur à Montpellier SupAgro, pour avoir accepté d'être examinateur.

Ensuite, je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Stéphane Bruzaud pour avoir dirigé et contribué au bon déroulement de ma thèse, pour sa rigueur, ses nombreux conseils et sa sympathie. Je remercie également Antoine Le Duigou pour sa présence, son suivi ainsi que pour avoir contribué indéniablement à l'amélioration de la qualité de mon travail à travers ses remarques toujours pertinentes. Merci également à Peter Davies pour sa gentillesse, sa disponibilité, ses nombreux conseils et pour le partage de ses connaissances scientifiques dans le domaine des matériaux et du vieillissement marin.

Cette histoire n'aurait pas pu commencer sans la participation de l'association SERPBIO (Services Études Recherches Polymères Biodégradables) qui a accepté de financer cette thèse. Je remercie donc tout naturellement Guy César, personnage atypique et fascinant, président de l'association SERPBIO, d'une part pour le financement, mais aussi et surtout pour sa grande disponibilité, sa générosité et pour m'avoir transmis sa passion ainsi qu'une grande partie de ses connaissances concernant la biodégradation des polymères.

Mes remerciements s'adressent ensuite à Yves-Marie Corre, ingénieur de recherche au LIMATB, pour son implication dans le sujet, son soutien et son dynamisme ainsi que Pierre-Yves Le Gac, ingénieur de recherche à l'IFREMER, pour sa disponibilité, son aide et ses précieux conseils qui m'ont ainsi permis de progresser au quotidien. J'en profite d'ailleurs

pour remercier toutes les personnes du service Matériaux et Structure de l'IFREMER pour leur accueil toujours sympathique lors de mes visites et séjours éclairs. Une attention particulière pour Nicolas et je m'excuse au passage d'avoir pourri ses cuves de vieillissement avec mes biopolymères, ça y'est c'est fini :)

Ces trois années n'auraient pas été aussi agréables sans toutes les personnes que j'ai pu côtoyer au sein du laboratoire. Je tiens donc tout d'abord à remercier le personnel administratif, Noluenn, Anita et Sabine ainsi que toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin à l'avancement de ma thèse : Hervé pour son aide dans la résolution des problèmes techniques, Françoise pour les manip d'ATG et le prêt à durée indéterminée de bain-marie, Anthony pour les photos MEB, Isabelle pour les conseils techniques et Antoine K pour son aide dans l'installation des filets sous les pontons ainsi que pour les prélèvements de sable. Je n'oublie pas les autres personnes qui m'ont accompagnée durant cette période : Christophe, Alain, Mickaël, J2F, Bastien, Guillaume, Benjamin, Abdel, Dounia, Sananda, Suvam, Mochine...

Puis, je remercie bien évidemment mes compagnons de route, Mzi, Anaële, Laeti et Nico pour ces 3 années passées avec vous, que de rigolade et de bons souvenirs : des gouters « potin girly » à nos apéros (plus ou moins) arrosés, du Cycliste au Bidule en passant la case dance-floor, avec ces quelques vendredis matins assez mémorables. Il y a aussi les doctorants (ou non) des labos ou équipes voisines comme les geeks qui ont largement contribué à la bonne humeur des jeudis midi au basket et des jeudis soir au bar : merci à Doudou, Kewin, JC, Cédric et Benoît, Marion... Je remercie aussi les jeunes doctorants comme Morgane, Aparna, Justin, Antoine L, Mikaël, Wiki, Alex, Fanny, et ceux qui n'ont pas décroché de financement comme David ou Mathilde ☺, qui ont également contribué à la bonne ambiance générale. La relève est assurée (et surtout à la Base !).

Une thèse c'est aussi un environnement de travail avec des histoires de bureau. Je remercie donc mon premier collègue de bureau, Kishore, pour m'avoir accueillie, pour m'avoir aidée à chaque petit problème rencontré et pour tous ces échanges culturels très enrichissants. Puis d'autres sont venus me tenir compagnie dans le « bocal », à commencer par el Grande Fayot (Clément) et ses astuces geeks toujours bonnes à prendre, et Clara où notre alliance de choc à attirer de nombreux passants... sans oublier Idris et toutes nos discussions scientifiques et culturelles. Puis, j'ai eu la chance de déménager au bureau des douanes. Je remercie donc mes nouveaux collègues de bureau, Marine, Antoinette et Isa pour la bonne humeur et la bonne

ambiance toujours accompagnée d'un tube du hit-parade, avec une mention spéciale à Mawine qui m'a supportée et encouragée à chaque petit coup de mou pendant la période de rédaction 🎵 Hakuna Matata 🎵.

Et puis, il y a mes amis/amies qui sont présents depuis toujours que je tiens à remercier chaleureusement : Cécé, Sténou, les Moujottes (Caro, Chacha et Darling), Jean-Jean, J-stars et Vaness... pour tous ces moments passés ensemble et pour vos encouragements pour cette fin de thèse (on a un certain nombre de *Kooyote* à rattraper !!).

Enfin, je remercie toute ma family, mon frère Alan et ma belle-sœur préférée Annette, ma sœur Milène, Mam', Daddy et Gigi ainsi que mes supers mamies pour avoir toujours cru en moi malgré ma blondeur extrême. Une dernière pensée pour celui qui m'a accompagné au quotidien, Yann, merci de m'avoir soutenue, réconfortée et encouragée durant ces 3 ans (et surtout à la fin). Merci pour tout.

Et l'aventure continue au plateau technique...

Contribution scientifique

Publications

- ✓ **Seawater accelerated ageing of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)**
M. Deroiné, A. Le Duigou, Y-M. Corre, P-Y. Le Gac, P. Davies, G. César, S. Bruzard
Polymer Degradation and Stability 105 (2014) 237 - 247.
- ✓ **Accelerated ageing of polylactide in aqueous environments: Comparative study between distilled water and seawater**
M. Deroiné, A. Le Duigou, Y-M. Corre, P-Y. Le Gac, P. Davies, G. César, S. Bruzard
Polymer Degradation and Stability 108 (2014) 319 – 329.
- ✓ **Accelerated ageing and lifetime prediction of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) in distilled water**
M. Deroiné, A. Le Duigou, Y-M. Corre, P-Y. Le Gac, P. Davies, G. César, S. Bruzard
Polymer Testing 39 (2014) 70-78.

Communications orales

- ✓ **Viellissement des biopolymères en milieu marin**
M. Deroiné, A. Le Duigou, P. Davies, G. César, S. Bruzard
GFP Ouest 2012, 4-5 Juin 2012, Lorient, France.
- ✓ **La pollution des océans par le plastique**
M. Deroiné, A. Le Duigou, P. Davies, G. César, S. Bruzard
Doctoriales, 3-7 décembre 2012, Lorient, France
- ✓ **Suivi du vieillissement accéléré du polylactide en milieu marin**
M. Deroiné, A. Le Duigou, Y-M. Corre, P-Y. Le Gac, P. Davies, G. César, S. Bruzard
GFP Ouest 2013, 15-17 mai 2013, Nantes, France
- ✓ **Les plastiques biosourcés : origines, propriétés et fin de vie**
M. Deroiné, Y-M. Corre, A. Le Duigou, S. Bruzard
Lundi de la mer, CCSTI, 7 octobre 2013, Lorient, France
- ✓ **Déchets plastiques et pollution marine**
M. Deroiné, A. Le Duigou, G. César, S. Bruzard
Fête de la science, 7-12 octobre 2013, Lorient, France
- ✓ **Suivi du vieillissement accéléré du poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) en milieu marin**
M. Deroiné, A. Le Duigou, Y-M. Corre, P-Y. Le Gac, P. Davies, G. César, S. Bruzard
GFP Ouest 2014, 12-13 juin 2014, Rouen, France

- ✓ **Accelerated ageing and lifetime prediction of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) immersed in distilled water**
M. Deroiné, A. Le Duigou, Y-M. Corre, P-Y. Le Gac, P. Davies, G. César, S. Bruzard
MoDeSt, 1-4 septembre 2014, Portoroz, Slovénie

Communication affichées

- ✓ **Ageing of polyhydroxyalkanoates in a marine environment**
M. Deroiné, A. Le Duigou, Y-M. Corre, P. Davies, G. César, S. Bruzard
Workshop IFREMER, 23-24 août 2012, Nantes
- ✓ **Ageing of biopolymers in a marine environment**
M. Deroiné, A. Le Duigou, Y-M. Corre, P-Y. Le Gac, P. Davies, G. César, S. Bruzard
Journée de l'école doctorale ED SICMA, 13 septembre 2012, Lorient
- ✓ **Accelerated ageing of polylactide in aqueous environment**
M. Deroiné, A. Le Duigou, Y-M. Corre, P-Y. Le Gac, P. Davies, G. César, S. Bruzard
PDDG, 2-4 septembre 2013, Paris ENSAM, France
- ✓ **Accelerated ageing of polylactide in distilled water**
M. Deroiné, A. Le Duigou, Y-M. Corre, P-Y. Le Gac, P. Davies, G. César, S. Bruzard
BIOPOL, 2-4 octobre 2013, Rome, Italie

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE 1 : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE	5
I. INTRODUCTION	5
II. LES POLYMERES BIOSOURCES ET/OU BIODEGRADABLES	7
1. <i>Quelques définitions</i>	7
a. Les biopolymères	7
b. Eco-conception et Analyse de cycle de vie	8
2. <i>Les enjeux</i>	9
3. <i>Le Polylactide</i>	12
a. Synthèse.....	12
b. Structure moléculaire et stéréochimie	13
c. Propriétés du PLA.....	14
d. Perspectives	17
4. <i>Les polyhydroxyalcanoates</i>	18
a. Synthèse.....	18
b. Structure moléculaire et copolymères.....	20
c. Propriétés des PHA	22
d. Perspectives	25
III. DEGRADATION HYDROLYTIQUE DES (BIO)POLYMERES	26
1. <i>Aspects généraux</i>	26
2. <i>Absorption et diffusion de l'eau dans un (bio)polymère</i>	28
3. <i>Vieillessement physique des (bio)polymères</i>	31
a. Processus de relaxation structurale	31
b. Plastification par l'eau	32
c. Gonflement	33
4. <i>Vieillessement chimique des (bio)polymères</i>	33
a. Mécanisme.....	33
b. Conséquences	34
c. Paramètres influents.....	35
5. <i>Vieillessement en milieu marin</i>	37
IV. DEGRADATION BIOTIQUE DES BIOPOLYMERES	38
1. <i>Aspects généraux</i>	38
2. <i>Mécanisme de dégradation biologique</i>	39
a. Fragmentation	39
b. Hydrolyse enzymatique	39

c.	Bio-assimilation.....	40
3.	<i>Les facteurs clés influençant la cinétique de biodégradation</i>	41
a.	Microbiologie du milieu	41
b.	L'environnement (température, pH...).....	42
c.	Le substrat (structure du polymère...)	43
4.	<i>Évaluation de la biodégradation</i>	44
a.	Différentes méthodes	44
b.	Les normes.....	45
V.	ESTIMATION DE LA DUREE DE VIE DES (BIO)POLYMERES	46
1.	<i>Prédiction de la durée de vie</i>	47
a.	Choix de l'indicateur de dégradation	47
b.	Principe d'équivalence temps/température.....	47
2.	<i>Approche cinétique</i>	50
	CHAPITRE 2 : MATERIAUX ET METHODES EXPERIMENTALES	53
I.	INTRODUCTION	53
II.	PRESENTATION DES MATERIAUX.....	53
1.	<i>Le polylactide (PLA)</i>	53
2.	<i>Le poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV)</i>	54
III.	PROCEDES DE MISE EN ŒUVRE.....	54
1.	<i>Préparation des éprouvettes par moulage par injection</i>	54
2.	<i>Préparation des films par extrusion/calandrage</i>	55
IV.	METHODES EXPERIMENTALES.....	55
1.	<i>Conditions de vieillissement</i>	56
a.	Vieillissement naturel	56
b.	Vieillissement accéléré.....	57
i.	En eau de mer.....	57
ii.	En eau distillée.....	58
2.	<i>Techniques de caractérisation</i>	59
a.	Suivi gravimétrique	59
i.	Absorption d'eau	59
ii.	Gravimétrie d'absorption de vapeur d'eau (DVS).....	60
iii.	Perte de masse	62
b.	Caractérisation morphologique	62
i.	Test de rugosité	62
ii.	Microscopie électronique à balayage (MEB)	62
c.	Propriétés thermiques et physico-chimiques	63
i.	Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	63
ii.	Chromatographie d'exclusion stérique (SEC)	63
iii.	Diffraction des rayons X (DRX)	64
d.	Propriétés mécaniques	65

i.	Traction uniaxiale	65
ii.	Test de nanoindentation	66
iii.	Tests de fissuration	68
3.	<i>Tests de biodégradation</i>	71
a.	Milieu solide.....	72
b.	Milieu solide / liquide	73
c.	Milieu liquide (chargé en bactéries).....	75
CHAPITRE 3 : COMPORTEMENT DU POLYLACTIDE EN MILIEU AQUEUX		77
I.	INTRODUCTION	77
II.	VIEILLISSEMENT HYDROTHERMIQUE D'ÉPROUVETTES DE PLA.....	77
1.	<i>Immersion en eau distillée</i>	77
a.	Suivi de l'absorption d'eau.....	77
b.	Observations microscopiques	80
c.	Propriétés mécaniques	81
i.	Étude du comportement mécanique.....	82
ii.	Évolution des propriétés mécaniques	83
iii.	Tests de nanoindentation	86
d.	Évolution des masses molaires	88
e.	Propriétés thermiques	90
2.	<i>Immersion en milieu marin</i>	93
a.	Suivi de l'absorption d'eau.....	94
b.	Observations optiques et microscopiques.....	95
c.	Propriétés mécaniques	97
i.	Étude du comportement mécanique.....	97
ii.	Évolution des propriétés mécaniques	98
d.	Évolution des masses molaires	99
e.	Propriétés thermiques	101
3.	<i>Bilan</i>	102
III.	INFLUENCE DE LA GEOMETRIE SUR LA CINÉTIQUE DE DÉGRADATION	104
1.	<i>Immersion en eau distillée</i>	104
a.	Suivi de l'absorption d'eau.....	104
b.	Analyses optiques et microscopiques	106
c.	Propriétés mécaniques	108
i.	Comparaison du comportement mécanique.....	108
ii.	Évolution des propriétés mécaniques	109
d.	Propriétés thermiques	111
2.	<i>Immersion en eau de mer</i>	113
a.	Suivi de l'absorption d'eau.....	113
b.	Analyses optiques et microscopiques	113
c.	Propriétés mécaniques	115

3.	<i>Bilan</i>	119
IV.	BIODEGRADATION DU PLA EN MILIEU MARIN	120
1.	<i>Analyse élémentaire</i>	120
2.	<i>Tests respirométriques en milieu solide : sable d'estran</i>	120
3.	<i>Tests respirométriques en milieu solide/liquide : sable + eau de mer</i>	122
V.	CONCLUSION	124
 CHAPITRE 4 : COMPORTEMENT DU POLY(3-HYDROXYBUTYRATE-CO-3-HYDROXYVALERATE) EN MILIEU AQUEUX		
		127
I.	INTRODUCTION	127
II.	VIEILLISSEMENT HYDROTHERMIQUE D'ÉPROUVETTES DE PHBV	127
1.	<i>Immersion en eau distillée</i>	128
a.	Suivi de l'absorption d'eau.....	128
b.	Observations microscopiques	130
c.	Suivi des propriétés mécaniques	131
i.	Étude du comportement mécanique.....	131
ii.	Évolution des propriétés mécaniques	132
iii.	Tests de nanoindentation	135
d.	Évolution des masses molaires	136
e.	Évolution des propriétés thermiques.....	139
2.	<i>Immersion en milieu marin</i>	140
a.	Suivi de l'absorption d'eau.....	140
b.	Observations microscopiques	141
c.	Suivi de la masse	144
d.	Propriétés mécaniques	145
i.	Comportement mécanique.....	146
ii.	Évolution des propriétés mécaniques	147
e.	Évolution de la masse molaire	149
f.	Évolution des propriétés thermiques.....	150
3.	<i>Bilan</i>	151
III.	INFLUENCE DE LA GEOMETRIE SUR LA CINÉTIQUE DE DÉGRADATION	153
1.	<i>Immersion en eau distillée</i>	154
a.	Suivi de l'absorption d'eau.....	154
b.	Observations microscopiques	155
c.	Évolution des propriétés mécaniques.....	155
i.	Comparaison du comportement mécanique	156
ii.	Évolution des propriétés mécaniques	157
d.	Évolution des masses molaires	159
e.	Évolution des propriétés thermiques.....	160
2.	<i>Immersion en eau de mer</i>	161
a.	Suivi de l'absorption d'eau.....	161

b.	Observations optiques et microscopiques.....	163
c.	Suivi de la masse.....	166
d.	Évolution des propriétés mécaniques.....	167
e.	Évolution des masses molaires.....	169
f.	Évolution des propriétés thermiques.....	170
3.	<i>Bilan</i>	171
IV.	BIODEGRADATION DU PHBV EN MILIEU MARIN	172
1.	<i>Analyse élémentaire</i>	173
2.	<i>Tests respirométriques en milieu solide : sable d'estran</i>	173
3.	<i>Tests respirométriques en milieu solide/liquide : sable et eau de mer</i>	174
4.	<i>Tests respirométriques en milieu liquide : eau de mer chargée</i>	175
5.	<i>Bilan</i>	177
V.	CONCLUSION	177
CHAPITRE 5 : PREDICTION DE LA DUREE DE VIE DES BIOPOLYMERES EN MILIEU AQUEUX		179
I.	INTRODUCTION	179
II.	PRINCIPE D'EQUIVALENCE TEMPS / TEMPERATURE.....	180
1.	<i>Prédiction de la durée de vie du PLA</i>	180
a.	Validité de l'approche d'Arrhénius	180
b.	Superposition temps / température	180
2.	<i>Prédiction de la durée de vie du PHBV</i>	183
a.	Validité de l'approche	183
b.	Superposition temps / température	183
3.	<i>Limites de cette approche</i>	186
III.	APPROCHE CINETIQUE.....	188
1.	<i>Prédiction de la durée du PLA</i>	188
2.	<i>Prédiction de la durée de vie du PHBV</i>	191
3.	<i>Les limites</i>	193
IV.	CONCLUSION	194
CONCLUSION GENERALE		195
ANNEXES.....		201
I.	CAS PARTICULIER DES FIBRES DE PLA	201
1.	<i>Évolution des propriétés mécaniques</i>	201
2.	<i>Évolution des propriétés thermiques</i>	203
II.	ÉTUDE DU COMPORTEMENT EN FISSURATION DES FILMS DE PLA	206
1.	<i>Observation de la qualité de l'entaille</i>	207
2.	<i>Comportement mécanique en fissuration</i>	207
3.	<i>Détermination du travail essentiel de rupture W_f</i>	208

III.	COMPORTEMENT DU POLYAMIDE 11 EN MILIEU AQUEUX	210
1.	<i>Matériels et méthodes</i>	210
a.	Le polyamide 11	210
b.	Mise en œuvre des échantillons	210
c.	Conditions de vieillissement	211
2.	<i>Vieillissement hydrothermique des éprouvettes de PA 11</i>	212
a.	Suivi de l'absorption d'eau	212
b.	Observations microscopiques	213
c.	Suivi des propriétés mécaniques	214
d.	Évolution des masses molaires	215
e.	Évolution des propriétés thermiques.....	216
	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	219

Introduction générale

La consommation mondiale de matières plastiques a évolué de façon exponentielle depuis les années 1950, répondant à une forte demande dans de nombreux domaines (emballage, automobile, bâtiment...). Les matériaux polymères ont de nombreux avantages comme la légèreté, le coût, la formabilité... mais sont aussi la cause de certains problèmes environnementaux actuels. En effet, malgré les efforts entrepris par certaines autorités locales pour optimiser le traitement des déchets, une grande quantité leur échappe et se retrouve bien souvent dans la nature, polluant ainsi durablement les mers et les océans [1], [2].

Les océans sont animés par des courants marins qui régulent le déséquilibre thermique entre les tropiques et les pôles et la combinaison de ces courants produit des phénomènes appelés gyres océaniques (Figure 1). Emportés par les courants, les déchets marins vont s'accumuler dans ces zones de convergence bien spécifiques.

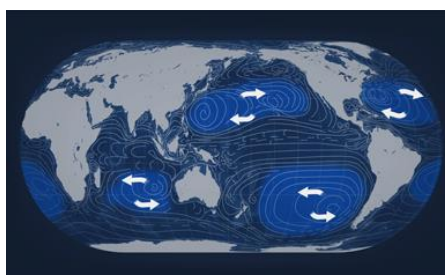


Figure 1 : Représentation des principaux gyres océaniques dans le monde [3].

En 1980, une première concentration importante de débris est constatée par la «NOAA », une étude de l'autorité fédérale américaine sur l'état des océans et de l'atmosphère, dans le gyre nord pacifique, près des côtes japonaises. Mais il faut attendre 1997 pour que Charles Moore lance l'alarme sur ce qu'il présente comme un nouveau continent rempli de déchets, principalement en plastiques [4]. On y retrouve plusieurs catégories de déchets. Tout d'abord, il y a les déchets provenant des activités maritimes comme par exemple des conteneurs ou des filets de pêche perdus ou abandonnés en mer. Cependant, la grande majorité des déchets provient des activités terrestres avec les déchets liés au tourisme, aux rejets des eaux usées ou encore ceux liés aux décharges à ciel ouvert qui sont de véritables catastrophes environnementales (un des cas les plus significatifs est la montagne de déchets à Saïda au

Liban (Figure 2) au pied de la mer). D'autres phénomènes mais naturels cette fois-ci, comme les tremblements de terre, les ouragans ou les tsunamis, peuvent également constituer une source conséquente de déchets dans le milieu marin (Figure 2).



Figure 2 : De gauche à droite : la montagne de déchets à Saïda [5], une poubelle municipale au fond de la Méditerranée [6].

L'accumulation de ces déchets a des conséquences néfastes pour la faune marine et provoque des dérèglements du fonctionnement des écosystèmes. Les déchets les plus gros (ou macro-déchets) entraînent la mort de nombreuses espèces par strangulation, étouffement, mal nutrition... [7] (Figure 3). Des impacts sur la pêche et la navigation sont également non négligeables (blocages d'hélices et pannes, tri des déchets dans les filets...). Puis, avec le ressac et les rayons du soleil (UV), ces macro-déchets se fragmentent progressivement et deviennent des micro-plastiques [8] (Figure 3). Plusieurs études montrent qu'ils sont répandus à travers le monde, du lac Léman [9] aux grands lacs américains [10], de l'Arctique [11] à l'Antarctique [12]... Des campagnes de prélèvements des déchets plastiques sont effectuées par de nombreuses équipes. On peut citer l'Algalita encadrée par Charles Moore aux Etats-Unis mais aussi en France, l'Expédition MED dirigée par Bruno Dumontet ou l'expédition TARA Méditerranée, ces deux dernières en partenariat avec le LIMATB.



Figure 3 : Exemples d'espèces touchées par les macro-déchets [12] et illustration des micro-plastiques.

Chimiquement inertes, ces micro-plastiques sont considérés comme non toxiques. Cependant, en se dégradant, ils sont susceptibles de libérer des substances chimiques toxiques. De par leur caractère hydrophobe, les plastiques flottants servent de véhicules à toutes sortes d'organismes envahissants [13] et également à de nombreux polluants organiques persistants (POP) tels que les bisphénol A, les phtalates, les PCB (polychlorobiphényles) et les DDT (dichlorodiphényltrichloroéthane) [14], [15]. Ces plastiques contaminés sont ensuite ingérés

par de nombreuses espèces marines et infiltrent peu à peu tous les niveaux de la chaîne alimentaire marine [8], [16], [17]. In fine, l'Homme est à son tour contaminé.

Le nettoyage des océans semble impossible car ces déchets se situent en grande partie en dehors des zones nationales et des zones économiques exclusives. Des solutions sont néanmoins envisagées pour tenter de réduire cette pollution. Des associations organisent des journées « nettoyages des plages » au cours desquelles des milliers de tonnes de déchets sont ainsi récupérées. Freiner la consommation des plastiques est aussi concevable mais il ne faut pas oublier que ces plastiques sont une réelle avancée dans le monde des matériaux. Il y a donc une nécessité de concevoir différemment des matériaux plastiques en tenant compte de ces problématiques.

Des polymères biosourcés et biodégradables tels que le polylactide (PLA), les polyhydroxyalcanoates (PHA) ou encore l'amidon plastifié (TPS) peuvent apparaître comme une solution efficace à ces problématiques. Les performances mécaniques de ces matériaux, leur processabilité, leur disponibilité ainsi que leur capacité à se biodégrader leur permettent aujourd'hui d'être considérés comme une alternative réaliste aux polymères d'origine pétrochimique et non biodégradables. De plus, l'intérêt accordé à ces ressources dites renouvelables est d'autant plus important que les réserves d'énergie fossile s'épuisent inexorablement. Évidemment, il n'est pas question de remplacer tous les produits d'origine pétrochimique, mais l'utilisation de ces polymères biosourcés et biodégradables, contribuerait à prolonger l'existence des ressources fossiles pour les générations à venir en accord avec le développement durable.

Un paramètre essentiel, comme la durabilité de ces nouveaux polymères, est également à prendre en compte. Prenons un exemple dans le domaine de l'emballage, le rapport durée d'utilisation / durée de vie doit être optimisé.

À l'heure actuelle, le comportement à long terme de ces nouveaux polymères en immersion en milieu marin est peu étudié dans la littérature. Il est primordial de maîtriser la durée de vie des matériaux mis sur le marché pour ainsi mieux contrôler leur fin de vie. Une meilleure compréhension de leur comportement dans le temps est l'un des enjeux environnementaux et aussi sociétaux de demain. En effet, au regard de l'état actuel de nos océans, l'utilisation de polymères tels que le PLA ou les PHA permettrait également de réduire, in fine, la quantité de déchets durablement présents en mer.

Les travaux de cette thèse portent donc sur l'étude du vieillissement de biopolymères immergés en milieu aqueux. Dans le but de découpler les phénomènes de dégradation, différents milieux sont considérés comme l'eau de mer naturelle, l'eau de mer filtrée et renouvelée et l'eau distillée. La température est utilisée pour accélérer le vieillissement. Il s'agit de contribuer à la compréhension des mécanismes de dégradation de ces biopolymères en immersion dans le but de prédire leur durée de vie en milieu marin.

Le premier chapitre consiste en une étude bibliographique. Il rappellera dans un premier temps les enjeux du développement des biomatériaux, quelques définitions ainsi que les différentes propriétés de ces biopolymères. Les mécanismes physico-chimiques associés à la dégradation hydrolytique seront exposés ainsi que les mécanismes biologiques associés à la biodégradation des biopolymères. Enfin, deux approches de prédiction de la durée de vie seront présentées.

Le deuxième chapitre sera consacré à la présentation des matériaux et des méthodes utilisés. Les techniques de caractérisation physico-chimique seront présentées. Les différentes conditions de vieillissement en milieu aqueux seront également décrites ainsi que les différents milieux d'incubation utilisés pour les tests respirométriques.

Le troisième chapitre concernera les résultats obtenus après vieillissement hydrothermique du PLA. Dans un premier temps, l'influence du milieu d'immersion sur la cinétique et sur les mécanismes de dégradation du PLA sera étudiée. L'influence de la géométrie sera ensuite mise en avant. Enfin, des tests respirométriques seront réalisés dans l'optique de vérifier si le PLA se biodégrade en milieu marin.

Le quatrième chapitre sera consacré à l'étude du comportement du PHA en milieu aqueux selon une méthodologie similaire. L'influence du milieu et de la géométrie sur la cinétique et sur les mécanismes de dégradation sera étudiée et la biodégradation du PHA sera analysée dans différents milieux marins (sable, eau de mer...).

Le cinquième chapitre abordera les différentes approches pour tenter de prédire de la durée de vie de ces biopolymères pour une température définie. Les résultats obtenus aux chapitres 3 et 4 serviront de base à l'utilisation de ces deux approches dont les résultats seront discutés.

Enfin, les conclusions générales et les perspectives de ces travaux seront exposées. D'autres travaux, toujours en cours et présentant un certain intérêt, seront également révélés dans les annexes.

Chapitre 1 : Synthèse bibliographique

I. Introduction

La consommation des matières plastiques n'a cessé d'évoluer depuis leur apparition sur le marché mondial. Ces matériaux ont aujourd'hui un rôle majeur dans notre quotidien et sont utilisés dans de nombreux domaines comme l'automobile, le bâtiment ou encore le secteur de l'emballage qui est le premier débouché (44% de la demande en matières plastiques en 2011 [18]). Un tel degré d'intégration démontre de lui-même les propriétés versatiles des polymères. Les plastiques peuvent être classés selon trois familles : les élastomères, les thermodurcissables (polymères tridimensionnels) et les thermoplastiques (polymères linéaires ou ramifiés), principalement utilisés dans l'emballage. Ses propriétés mécaniques (ténacité, résistance au choc...) leur permettent d'être utilisés dans de nombreuses applications, avec un caractère adaptable aux besoins sans subir d'endommagements. Leur coût, en considérant les polymères de commodité tels que les polyoléfines (PE, PP) ou le PET, plus abordable que le bois ou le métal, est également un véritable avantage qui a sans aucun doute accéléré son important développement. Enfin, sa facilité de mise en œuvre comme par exemple par injection, extrusion soufflage, ou encore thermoformage lui a permis de devenir un matériau incontournable dans l'industrie.

Cependant, la plupart des plastiques et des polymères synthétiques actuels sont issus de ressources pétrochimiques. Ces ressources ne cessent de diminuer et leur prix est fluctuant car très dépendant des cours du pétrole. Leur durée de vie, qui peut être un avantage pour certaines applications à durée d'utilisation longue, peut aussi être un inconvénient dans le domaine de l'emballage. En effet, la courte durée d'utilisation des emballages entraîne une quantité importante de déchets. De plus, l'élimination de ces déchets en fin de vie est souvent difficile. Le recyclage est limité et délicat car il est très dépendant de la qualité de collecte et du tri des emballages [19]. Il permet cependant de réduire les volumes de déchets et de préserver les ressources naturelles. En 2010, environ 20 % des déchets plastiques français ont été recyclés [20]. L'enfouissement n'est pas une solution de fin de vie pertinente, elle s'apparente davantage comme une fuite en avant. Une loi récente sur la modernisation de la gestion des déchets ménagers a bouleversé le concept de la décharge en plein air. Cette

réglementation est désormais draconienne. Le stockage des déchets se fait dans des conditions très contrôlées pour prévenir les risques de pollution des eaux souterraines et des sols afin de maîtriser leur impact sur l'environnement. Cependant, en 2010, la quantité de déchets encore enfouis en France avoisinait toujours les 30% [20]. La valorisation énergétique de ces déchets plastiques est actuellement l'une des voies de valorisation prometteuse du fait de leur pouvoir calorifique élevé. Alors que le traitement des fumées fait encore polémique, la combustion d'une tonne de déchets plastiques génère encore 300 kg de résidus solides qu'il faut ensuite enfouir [21]. Certains déchets, en échappant à ces circuits conventionnels, se retrouvent dans la nature polluant ainsi les mers et océans du globe [2], [22]. Les conséquences sont dramatiques pour la faune marine et le deviennent peu à peu pour l'Homme, dernier maillon de la chaîne alimentaire marine. Ce sont malheureusement les générations futures qui subiront l'impact des déchets plastiques et micro-plastiques sur l'environnement et plus généralement sur leur santé.

Une alternative serait de mieux gérer la conception des produits mais aussi leur fin de vie en utilisant des polymères d'origine renouvelable et biodégradables (biopolymères). Le terme « éco-conception » qualifie cette nouvelle façon de penser. Adapter la durée d'utilisation à la durée de vie des biopolymères est un des enjeux de demain. C'est dans cette perspective que ces travaux de recherche se sont organisés avec l'identification des mécanismes et des cinétiques de dégradation de biopolymères en milieu marin.

Ce chapitre bibliographique débutera par la présentation des enjeux du développement des biomatériaux et des biopolymères en général. Quelques définitions seront abordées puis les deux polymères étudiés, le polylactide (PLA) et le poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV), ainsi que leurs propriétés seront décrits plus particulièrement.

L'étude du vieillissement naturel ou accéléré des biopolymères en milieu aqueux impose une approche pluridisciplinaire du fait de leur biodégradabilité. Les mécanismes physico-chimiques de dégradation des polymères liés à l'absorption d'eau seront décrits. De plus, la notion de fin de vie est essentielle. Ainsi, les mécanismes biologiques de dégradation seront également décrits et les normes actuellement en vigueur seront rappelées.

La dernière partie de ce chapitre se focalisera sur les méthodes de prédiction de la durée de vie des polymères en milieu aqueux: deux approches seront exposées puis critiquées.

II. Les polymères biosourcés et/ou biodégradables

1. Quelques définitions

a. Les biopolymères

Afin d'éviter toutes confusions, il convient de rappeler quelques définitions des termes qui seront utilisés tout au long de ce manuscrit. Le challenge de la communication sur ces matériaux est de distinguer au mieux les aspects d'origine et de fin de vie, actuellement trop souvent mal interprétés.

Le terme « bioplastique » est un terme qui qualifie deux réalités très différentes: l'origine biosourcée du matériau, (*i.e.* ressource renouvelable), et la gestion de sa fin de vie (*i.e.* biodégradable). Il regroupe 3 familles de polymères : les polymères biosourcés et biodégradables, les polymères biosourcés et non-biodégradables et les polymères non-biosourcés mais biodégradables.

Le terme « biosourcé » s'applique aux polymères dont la majorité des constituants est issue de la biomasse, *i.e.* de matières premières renouvelables. Les ressources considérées comme renouvelables peuvent se régénérer sur une période significative à l'échelle humaine. Les ressources minérales et les énergies fossiles sont considérées comme des ressources naturelles mais non renouvelables car elles ne peuvent se régénérer sur une période suffisamment courte pour l'homme (supérieure à cent ans), dès lors qu'elles ont été consommées [23]. La source peut être végétale, animale ou bactérienne et ne garantit pas la biodégradabilité du matériau.

Le terme « biodégradable » s'applique aux polymères issus de ressources renouvelables ou non. En effet, la biodégradabilité dépend de la structure chimique du polymère et des caractéristiques du milieu dans lequel il est placé. Selon la norme NF EN 13432 [24], la biodégradabilité est la capacité intrinsèque d'un matériau à être dégradé par une attaque microbienne, pour simplifier progressivement sa structure et finalement se convertir facilement en eau, CO₂ et/ou CH₄ et une nouvelle biomasse. Les différents aspects associés à la notion de « biodégradation » seront présentés plus précisément au paragraphe IV.

Dans cette étude, nous nous focaliserons sur des polymères biosourcés et biodégradables tels que le polylactide (PLA) et les polyhydroxyalkanoates (PHA).

b. Eco-conception et Analyse de cycle de vie

L'analyse de cycle de vie (ACV) est une technique globale, transparente, multicritères appliquée à l'éco-conception. Cette technique évalue, selon une méthode normalisée au niveau international (ISO 14040 [25] et 14044 [26]), les impacts environnementaux potentiels d'un plastique ou plus généralement d'un produit à chaque étape de son cycle de vie, soit du berceau à la tombe.

Le développement des biopolymères permet une nouvelle approche dite du berceau au berceau où le produit en fin de vie serait une nouvelle source d'énergie ou de matières (Figure 4). Dans une démarche d'éco-conception, ces analyses de cycle de vie sont particulièrement pertinentes car elles permettent dans certains cas de justifier le développement des biopolymères.

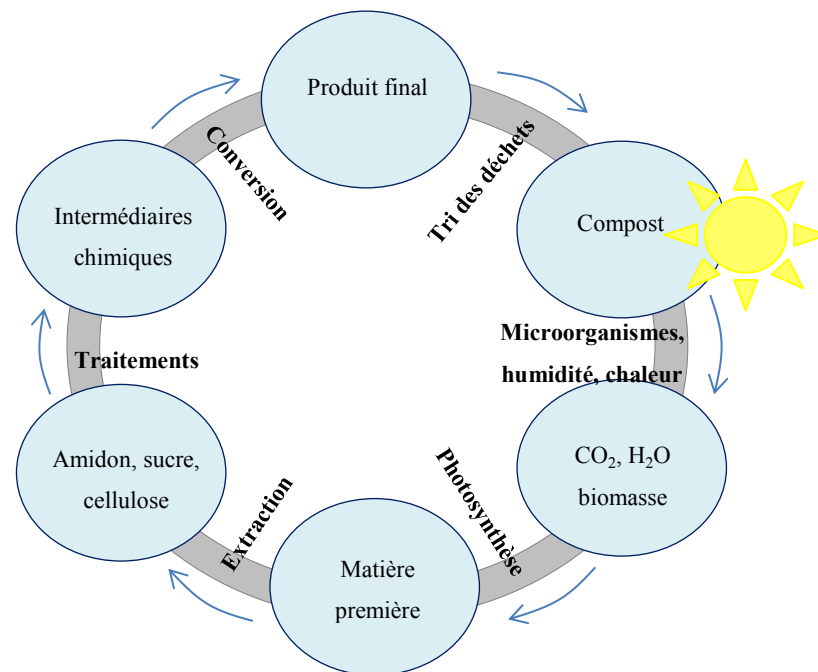


Figure 4 : Cycle de vie d'un polymère biosourcé et biodégradable

L'approche multicritères de l'ACV consiste donc à tenir compte de l'ensemble des catégories d'impacts environnementaux lors de l'évaluation environnementale. Les catégories d'impacts peuvent varier suivant la méthode utilisée. Considérons une des méthodes la plus utilisée, CML 2000 [27], elle propose des impacts tels que l'épuisement des ressources, le réchauffement climatique, l'acidification des sols et des océans ou encore l'eutrophisation...

La méthodologie représentée à la Figure 5 est largement décrite dans la norme ISO 14044 [25] et s'organise en quatre étapes :

- Étape n°1 : la définition des objectifs et du champ de l'étude (cette étape primordiale est la base de l'étude car elle permet d'éviter les interprétations subjectives en précisant les frontières du système étudié).
- Étape n°2 : l'inventaire du cycle de vie (cette étape consiste à faire un listing comprenant les flux de consommation de ressources naturelles, d'énergies et d'émissions dans l'environnement, pour chacune des étapes du système).
- Étape n°3 : l'évaluation des impacts sur l'environnement (lors de cette étape, les flux sont transformés en impacts environnementaux et dépendent de la méthode choisie).
- Étape n°4 : l'analyse et l'interprétation des résultats obtenus.

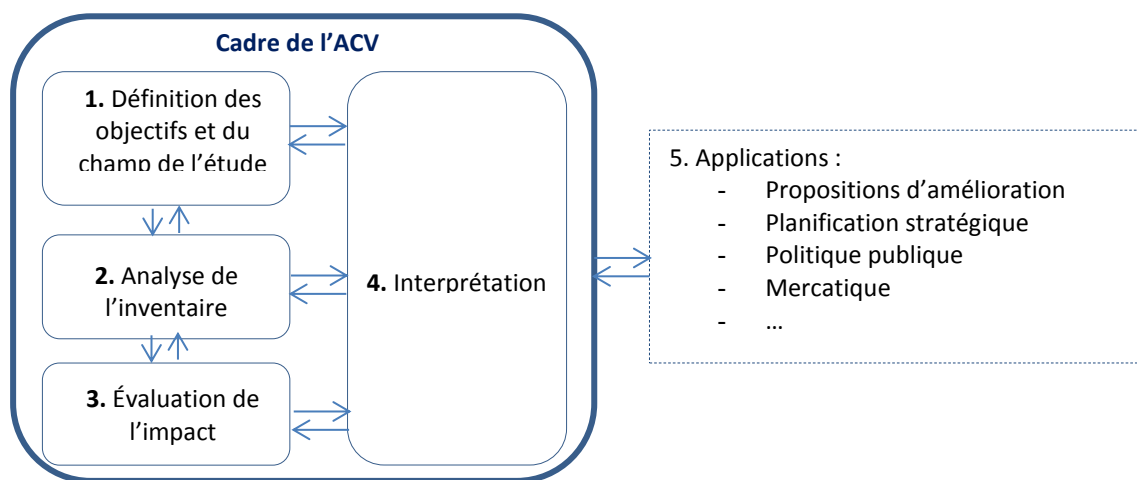


Figure 5 : Les étapes d'une analyse de cycle de vie [26].

D'un point de vue méthodologique, l'ACV peut manquer d'impartialité si les hypothèses faites au départ ne sont pas évaluées par une tierce personne. Il est par ailleurs difficile de comparer des études ACV entre elles à moins d'avoir des limites et un contexte similaires. On peut noter également le risque d'ACV inverses où l'analyse partirait des résultats à obtenir.

2. Les enjeux

La population mondiale ne cesse d'augmenter et semble se diriger vers le seuil des 9 milliards d'ici 2050 [28], [29]. Une réflexion globale doit être entreprise pour satisfaire les demandes et les besoins d'une population en croissance rapide. L'accès à l'eau potable, la sécurité alimentaire, l'accès à l'énergie et aux matériaux sont les principaux enjeux d'aujourd'hui et de demain [30]. De plus, des problèmes majeurs comme la pénurie des gisements de ressources fossiles (énergie, minerais...) sont au cœur de conflits politico-économiques. Il y a

donc une nécessité de repenser les modes de production et de consommation de l'individu à la société.

La notion d'environnement fait son apparition en tant que phénomène socio-économique au cours des années 1960 mais reste très discrète. Ce seront les catastrophes écologiques survenant par la suite (Seveso, Exxon Valdez, Bhopal), fortement médiatisées, qui contribueront à sensibiliser très largement l'opinion publique à l'environnement. Paradoxalement, la société de consommation génère de plus en plus de déchets. En cinquante ans, la production française de déchets par an et par habitant a doublé, passant de 170 kg en 1960 à 374 kg en 2009 [31]. Le concept d'obsolescence programmée est un exemple concret de cette société où il faut consommer toujours plus. Une prise de conscience environnementale est donc nécessaire pour contribuer à un renouveau dans le concept même des matériaux et emballages proposés sur le marché. Pour faire face à l'exploitation des ressources fossiles au bord de l'asphyxie, la logique serait de s'intéresser aux ressources renouvelables. D'autre part, une meilleure gestion de la fin d'usage et de la fin de vie des plastiques est aussi un objectif pour réduire les nuisances et pollutions. Réutilisation, recyclage, réduction des emballages, mise au point de nouveaux matériaux sont les nombreuses pistes explorées. Afin de répondre aux multiples défis auxquels nous sommes confrontés, les biopolymères, d'origine naturelle et biodégradable, apparaissent comme une alternative pertinente aux plastiques dits de commodité. Le développement des biopolymères est un enjeu pour demain mais il ne pourra se faire que si ces nouveaux matériaux ont atteint des objectifs bien définis :

- Matériaux hautes performances, égalant au moins celles des thermoplastiques conventionnels,
- Matériaux issus de ressources renouvelables,
- Faible impact sur l'environnement,
- Gestion de fin de vie facilitée,
- Prix compétitif.

Au vu de l'évolution de la production mondiale de polymères biosourcés et biodégradables (Figure 6), ces nouveaux matériaux sont de plus en plus présents sur le marché. Entre 2009 et 2012, les capacités de production des polymères biosourcés et biodégradables (représentés en orange dans le graphe ci-dessous) ont augmenté de plus de 250 % [32].

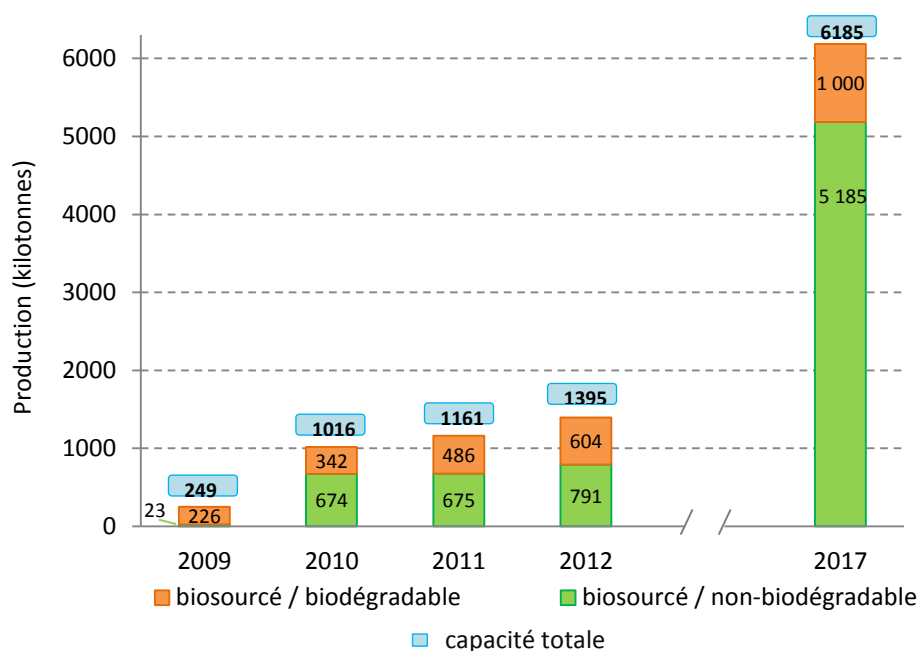


Figure 6 : Évolution des capacités mondiales de productions de bioplastiques [18].

Néanmoins, il existe des freins à leur développement à ne pas négliger comme le coût qui peut être 2 à 3 fois plus élevé, leur disponibilité qui est encore limitée ainsi que la mise en œuvre délicate avec le séchage de la matière avant process. Ce dernier point, aussi rencontré avec l'utilisation de certains polyamides [33], [34], est facilement contournable. Ces avancées technologiques peuvent soulever également un problème éthique. En effet, les terres agricoles occupées pour la production de bioplastiques, au même titre que les biocarburants, ne servent pas à nourrir la population. Les surfaces mobilisées restent toutefois très faibles (inférieures à 0,1% [10]) et la stratégie des industriels et des chercheurs vise à favoriser le recours aux organismes génétiquement modifiés (OGM) ou encore l'utilisation des coproduits non comestibles.

Cependant, c'est le développement d'une autre classe de bioplastiques qui émerge avec une augmentation estimée à plus de 650% entre 2012 et 2017 : les polymères biosourcés mais non biodégradables (Figure 6). Soucieux de leurs images, les industriels favorisent des matières plastiques telles que les bio-polyoléfines, ou les bio-PET, moins chers à l'achat que les biopolymères biosourcés et biodégradables, et plus faciles à mettre en œuvre. Ces polymères, dit biosourcés, sont certes une avancée technologique car ils réduisent leur dépendance par rapport aux ressources pétrochimiques, mais ne proposent pas de nouvelles solutions en fin de vie. De plus, les industriels n'hésitent pas à utiliser ce concept biosourcé à des fins « marketing » en améliorant l'image de leur marque vis-à-vis du grand public. On peut parler

de « greenwashing » ou de blanchiment écologique tant qu'aucune analyse de cycle de vie n'a démontré leur vertu environnementale.

Il y a également une nouvelle gamme de polymères prétendus « verts » qui a fait son apparition il y a quelques années : les polymères oxo-dégradables, parfois appelé oxo-(bio)dégradables pour souligner un caractère éventuel de « biodégradabilité », entraînant une nouvelle fois la confusion aux yeux du grand public. Ces matériaux sont simplement des thermoplastiques additivés tels que des polyoléfines contenant un agent oxydant qui favoriserait la dégradation. Cependant, ils sont plutôt « fragmentables » s'accompagnant d'une réduction de la masse molaire, mais ne sont en aucun cas biodégradables [35]. De plus, les effets à long terme de l'accumulation de fragments plastiques dans le sol ne sont pas encore connus mais les premiers additifs utilisés contenaient des métaux lourds (cobalt, chrome ou plomb), bien souvent toxiques [35]. Certains chercheurs tentent de montrer que ces fragments peuvent être biodégradés par des souches bactériennes bien spécifiques [36], [37] mais des tests respirométriques ont été réalisés et n'ont pas permis de le prouver [38].

3. Le Polylactide

Le PLA a représenté environ 13,4 % des capacités mondiales de production de bioplastiques en 2012, soit un peu moins de 200 000 tonnes par an [32]. Le marché du PLA est dominé par NatureWorks LLC, qui dispose depuis 2002 d'une unité de production de 140 000 tonnes par an aux États-Unis. Les produits sont vendus sous les noms de marque NatureWorks® et Ingeo™. Ainsi, le PLA est utilisé dans le domaine de l'emballage alimentaire (films, récipients thermoformés, bouteilles), car il est résistant aux graisses et possède des propriétés barrières aux odeurs et aux arômes. Il est également employé sous forme de fibres (pour des applications dans le textile), qui ne retiennent pas les odeurs et ont des propriétés d'évacuation de l'humidité [39]. On trouve également des articles à base de PLA (pur ou mélangé avec d'autres polymères ou charges) dans des domaines tels que l'automobile, l'électronique, ou encore le bâtiment [40].

a. Synthèse

Le poly(acide lactique) ou polylactide fait partie de la famille des polyesters aliphatiques biodégradables issus de ressources renouvelables. La matière première telle que l'amidon, extrait par exemple du maïs ou de la betterave [41], [42], est transformée en sucre par hydrolyse enzymatique. Ces sucres sont ensuite traités par fermentation bactérienne pour

convertir ceux-ci en acide lactique (Figure 7). Le processus de polymérisation peut s'effectuer ensuite suivant deux schémas : par polycondensation de l'acide lactique ou plus généralement par ouverture du cycle du lactide, obtenu après dimérisation de l'acide lactique.

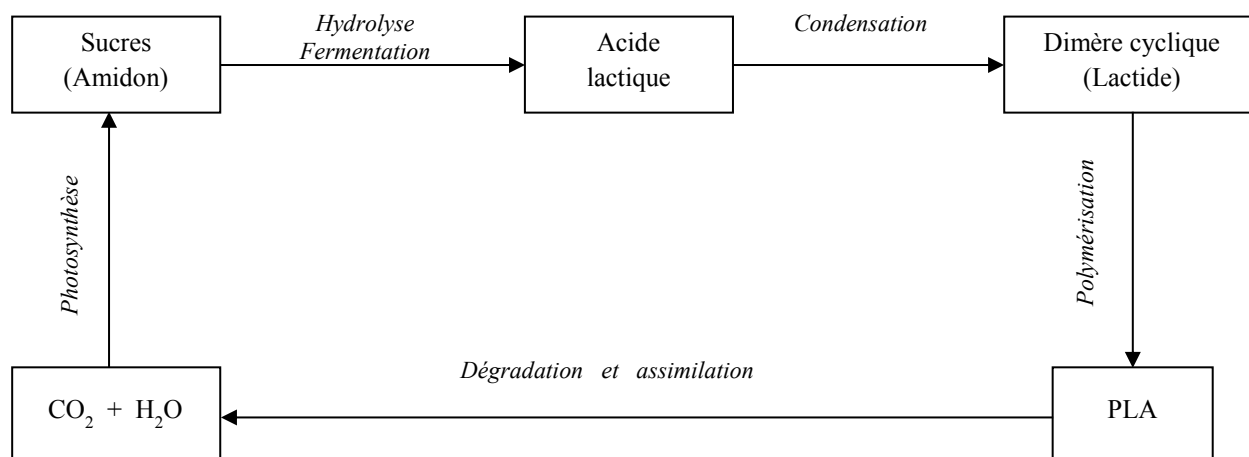


Figure 7 : cycle de vie du PLA

Polycondensation directe de l'acide lactique

La polycondensation directe fait intervenir une réaction d'estérification nécessitant un solvant et un système sous haute température et des monomères d'une très grande pureté afin d'éviter la formation de produits secondaires. La première synthèse du PLA a été effectuée en 1932 par Carothers *et al.* [43]. Comme cela est généralement le cas pour des polymères synthétisés par polycondensation, les masses molaires obtenues pour ceux-ci sont faibles. Tous ces inconvénients font que la polycondensation de l'acide lactique n'est pas utilisée pour la fabrication industrielle du PLA.

Polymérisation par ouverture de cycle

La polymérisation par ouverture de cycle à partir du lactide est la méthode utilisée par les grands producteurs de PLA tels que Cargill LLC (USA) ou Shimadzu (Japon). Cette méthode a été brevetée par Cargill Dow LLC en 1992 et permet de produire industriellement, en présence d'un catalyseur métallique à base d'étain par exemple, du PLA de masses molaires élevées, de pureté très satisfaisante et à moindre coût [44], [45].

b. Structure moléculaire et stéréochimie

La structure chimique du PLA (Figure 8a) dépend de la configuration initiale de l'acide lactique. L'acide lactique est une molécule chirale qui existe sous deux formes énantiomères,

l'acide-L-lactique et l'acide-D-lactique, différenciables sous lumière polarisée. Le dimère obtenu à partir de deux acides lactiques peut donc se présenter sous trois formes isomères (Figure 8b).

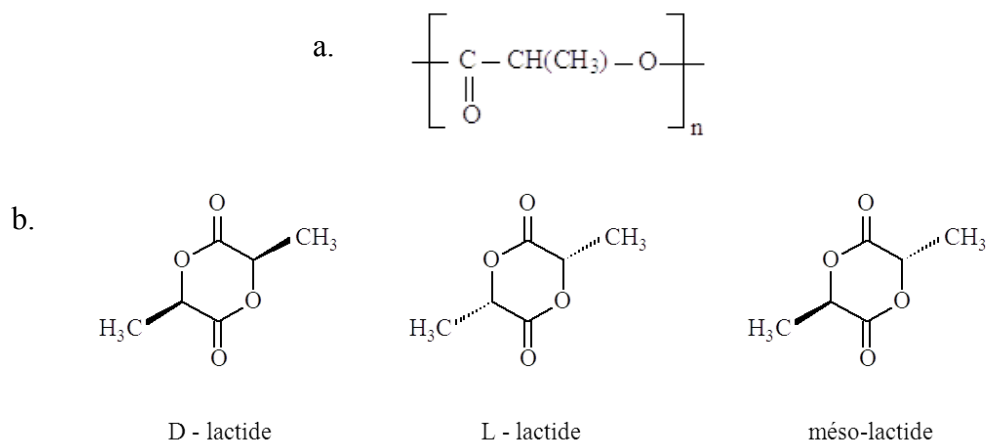


Figure 8 : Structure Chimique du PLA (a) et les différentes formes isomères du lactide (b) [45].

La synthèse chimique de l'acide lactique donne un mélange racémique (50 % D et 50 % L) tandis que la fermentation plus spécifique donne majoritairement de l'acide-L-lactique à 99,5 % et seulement 0,5 % de l'isomère acide-D-lactique. Généralement et comme pour tout acide lactique biologique, c'est la forme énantiomérique L qui est presque exclusivement obtenue. La méthode de synthèse par intermédiaires cycliques permet alors de maîtriser la stéréochimie du PLA [41]. En effet, la chaîne carbonée est facilement contrôlable par le choix du monomère (D-lactide, L-lactide, D,L-lactide) pour former des enchaînements stéréo-réguliers [45].

c. Propriétés du PLA

Les propriétés générales du PLA sont présentées dans ce paragraphe et les propriétés plus spécifiques à cette étude sont décrites plus précisément dans les parties suivantes. Le PLA est un polymère thermoplastique de masse volumique égale à $1,25 \text{ g.cm}^{-3}$ et est biodégradable en condition de compost industriel. De plus, ses propriétés mécaniques élevées, comparables aux polymères conventionnels, lui garantissent un large spectre d'applications [46].

Propriétés mécaniques :

D'une manière générale, les propriétés mécaniques du PLA sont très dépendantes de la masse molaire et de la stéréochimie de la chaîne carbonée [47]. Ses propriétés peuvent donc varier fortement allant d'un polymère souple et ductile à un polymère rigide et résistant. Le PLA

contenant un faible taux d'acide-D-lactique est le plus répandu. Avec un module d'élasticité et une résistance à la traction élevés, ses propriétés peuvent être comparées à celles des thermoplastiques utilisés dans l'emballage comme le PP, le PS ou le PET (Tableau 1). Le P(DL)LA, plutôt amorphe, est biocompatible et pourra être utilisé plutôt pour des applications médicales ou pharmaceutiques à haute valeur ajoutée (fil de suture, implants...). Les propriétés mécaniques en traction, flexion et choc du PLA sont résumées dans le tableau ci-dessous :

		PLA		Polymères de commodité		
		P(L)LA	P(DL)LA	PET	PS	PP
Module d'élasticité	(MPa)	3800	2500	2450	3400	1400
Contrainte à la rupture	(MPa)	59		57	45	38
Élongation à la rupture	(%)	4	8,5	300	3	400
Module en flexion	(MPa)	3600	1950	2800	3250	150
Choc Izod	(J/m)	29		59	28	80

Tableau 1 : propriétés du PLA comparés aux polymères traditionnels [48], [49].

Les propriétés du PLA ont néanmoins quelques limites avec une déformation à la rupture et une tenue au choc faibles.

Propriétés thermiques :

Les formes cristallines adoptées par le PLA, dépendantes de la mise en œuvre, peuvent être contrôlées. La cinétique de cristallisation, largement étudiée, est relativement lente, mais augmente avec la diminution de la masse molaire. Ce paramètre peut être particulièrement contraignant pour les applications de moulage par injection par exemple.

La température de transition vitreuse est située autour de 58°C comparable à la température d'un compost industriel ($58 \pm 5^\circ\text{C}$ et 60% RH), ce qui peut être un inconvénient pour de nombreuses applications [50] et la température de fusion varie entre 160 et 180°C.

Autre propriété remarquable : sa biodégradabilité en conditions de compost industriel.

Un des autres avantages du PLA avec son origine issue de ressources renouvelables, est bien sûr sa fin de vie qui ajoute une fonctionnalité particulière au polymère. Au sein d'un compost, le PLA est attaqué par la protéinase K sécrétée par les microorganismes qui l'utilisent comme source d'énergie. La biodégradation du PLA nécessite toutefois des conditions bien particulières telles qu'un environnement chaud et humide, de type composts industriels [51].

Kale *et al* [52], [53] ont comparé la cinétique de biodégradation d'une bouteille en PLA vieillie à température ambiante et en conditions de compost industriel. La bouteille se dégrade très rapidement en compost après seulement 30 jours alors qu'elle reste intacte à température ambiante (Figure 9).

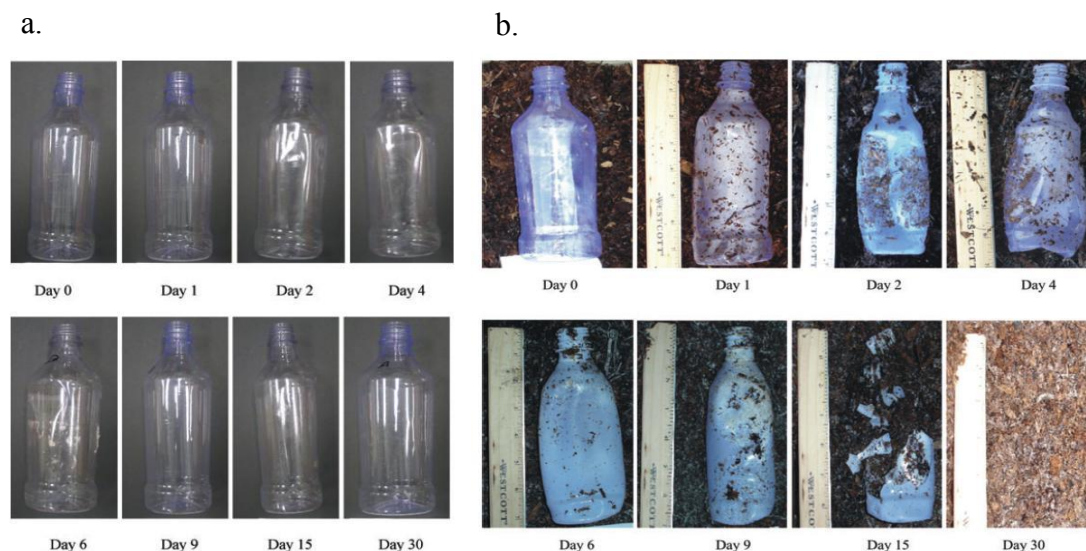


Figure 9 : Cinétique de biodégradation d'une bouteille en PLA vieillie à température ambiante (a) et d'une bouteille vieillie dans les conditions d'un compost industriel (b) pendant 30 jours [52].

Le PLA est donc considéré comme un polymère biodégradable mais seulement en conditions de compost industriel. Néanmoins, une fois que la taille des chaînes macromoléculaires est suffisamment petite, la biodégradation peut se dérouler à température ambiante [53]. Cette partie sera décrite plus en détail au paragraphe IV.

Analyse du cycle de vie du PLA :

Le tableau 2 présente les résultats d'ACV pour la production de granulés de PLA en comparaison avec des polymères pétrochimiques.

Dans la littérature, différents résultats montrent que pour la fabrication de granulés, des impacts tels que le réchauffement climatique ou l'utilisation de ressources non renouvelables sont plus faibles par rapport aux polymères pétrochimiques [57]–[59]. En effet, utiliser des polymères tels que le PLA issu de la biomasse présente l'avantage de consommer du CO₂ lors de la croissance de la plante (photosynthèse). Cependant, Hermann *et al.*[60] ont démontré que l'utilisation du PLA n'offre pas, pour le moment, un intérêt environnemental global positif en raison du faible nombre d'installations disponibles pour le traiter en fin de

vie. En considérant les autres impacts environnementaux, ils sont souvent plus élevés que celui des plastiques d'origine pétrochimique (tableau 2) [56], [58].

	Consommation Énergétique non renouvelable (MJ/kg)	Réchauffement climatique (kg CO ₂ eq)	Acidification (g SO ₂ eq)	Eutrophisation (g PO ₄ ³⁻ eq)	Réf
Granulés de PLA ^a (maïs)	50.9	2.02			[54]
Granulés de PLA ^b (maïs)	42.2	1.24			[55]
Granulés de PLA (sucre de canne)	30.5	0.5	21	5	[56]
PET	82.3	3.49	15.59	1.03	[57]
PS	87.4	3.4	11.48	0.72	[57]
PEHD	76.7	1.9	6.39	0.43	[57]
PP	73.4	2	6.13	0.74	[57]

Tableau 2 : Comparaison des impacts dans la phase production d'un PLA et de plastiques d'origine pétrochimique
[valeur = la moins impactante et **valeur** = la plus impactante].

Pour l'analyse du cycle de vie d'un PLA, c'est la phase « extraction / production de la matière » qui est la plus impactante [58]. En effet, les pratiques agricoles intensives emploient de nombreux intrants comme les engrais, les pesticides (d'origine pétrochimique) et il y a aussi les émissions associées à leur utilisation. Des éléments minéraux tels que les nitrates et les phosphates sont lessivés, favorisant notamment les risques d'eutrophisation et d'acidification. D'autres paramètres sont également à prendre en compte comme l'érosion des sols ou encore la production à base d'OGM.

Ces résultats sont toutefois à nuancer car les industriels qui produisent du PLA ont peu de recul (15 ans) contrairement à ceux qui produisent les polymères d'origine pétrochimique (>50 ans). Des solutions sont envisagées dans le but de réduire les impacts environnementaux comme l'utilisation de coproduits souvent peu valorisés dans l'industrie, ou encore le recours aux énergies renouvelables [58].

d. Perspectives

Dans l'optique de réduire les coûts de production et les impacts environnementaux, les industriels prétendent que les futures générations de biopolymère seront fabriqués à partir d'une biomasse non alimentaire comme la biomasse lignocellulosique (bagasse, coproduits du maïs...) [58]. L'amélioration des procédés vont également permettre de réduire les coûts de production du PLA, ce qui le rendra plus compétitif par rapport aux thermoplastiques de

commodité (Cargill LLC annonce un prix de 1,3 €/kg de PLA contre une moyenne de 1€ pour les polymères traditionnels).

Le PLA présente néanmoins un caractère fragile qu'il est possible d'améliorer par l'ajout d'un plastifiant [59] ou d'un copolymère [50].

Le recyclage est également une solution à envisager pour la fin de vie du PLA. En effet, le recyclage permet d'allonger leur durée de vie, de réduire l'impact global en minimisant la consommation de ressources et de stocker le carbone sur une période plus longue [27]. Le Duigou et al. [60] ont évalué la recyclabilité d'un PLA en fonction du nombre de cycles d'injection. Après 6 cycles, la rigidité est quasiment constante mais la contrainte et la déformation à la rupture ont fortement diminués. Dans l'industrie, l'ajout de matière vierge à la matière recyclée permet d'éviter une baisse trop importante des propriétés mécaniques.

Des secteurs comme l'automobile ont mis en place des réglementations (directives européennes 2000/53/CE et N°715/2007) visant à augmenter le pourcentage de matériaux plus respectueux de l'environnement et recyclables dans les voitures. Le développement du PLA est donc favorisé soit par des industriels contraints de suivre les réglementations, soit par des industriels soucieux de l'impact de leurs produits sur l'environnement. Anticiper pour ne pas attendre l'épuisement total des ressources pétrolières ou la hausse des matières plastiques est aussi un enjeu pour les industriels. De plus, il apparaît pertinent, une fois leur introduction sur le marché, de mettre en place une filière de traitements adaptée qui permettrait de réduire leur impact environnemental.

4. Les polyhydroxyalcanoates

Les polyhydroxyalcanoates (PHA) font partie, avec le polylactide (PLA), des polymères biosourcés et biodégradables les plus étudiés à l'heure actuelle et représentent 2,4 % des capacités mondiales de production de bioplastiques en 2012, soit un peu plus de 33 000 tonnes [15].

a. Synthèse

Les polyhydroxyalcanoates (PHA) sont des polyesters aliphatiques biodégradables, d'origine bactérienne (Figure 7). Ils sont produits par une grande variété de bactéries (*Ralstonia*, *Pseudomonas*, ...) en tant que réserve énergétique intracellulaire. Actuellement, une centaine de bactéries sont recensées comme étant capable de produire des PHA [61].

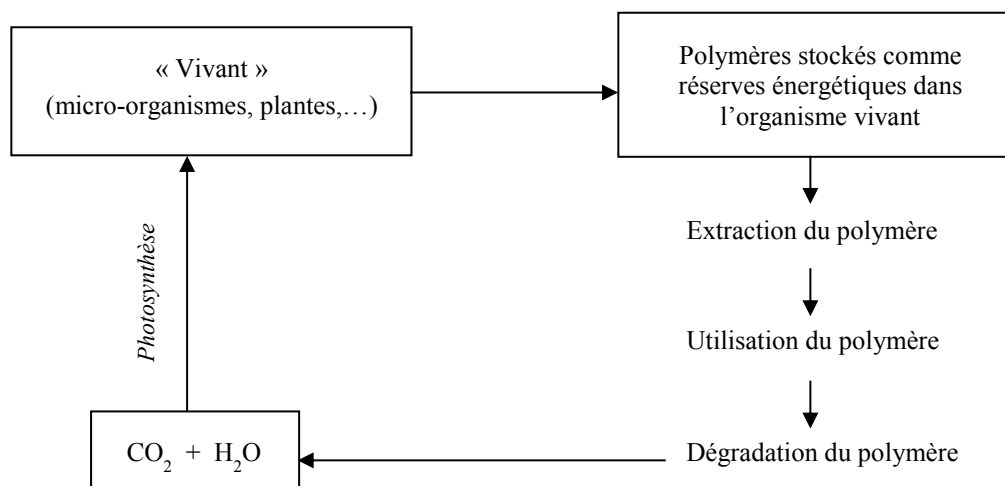


Figure 10 : cycle de vie des PHA

La production de PHA par des bactéries est aujourd'hui maîtrisée et nécessite plusieurs étapes successives [62]. La fermentation bactérienne est la première étape. Tout d'abord, les bactéries mises en présence d'une source de carbone (glucose, dextrose, acide gras, déchets issus de mélasse de betterave et de canne à sucre...[63]) et/ou de nutriments (azote, phosphore et oxygène) vont se multiplier. L'apport d'éléments nutritifs est ensuite réduit pour leur provoquer un état de stress. Pour répondre à cette situation, les bactéries vont convertir par voies enzymatiques les sources de carbone disponibles en PHA qui vont être stockés comme réserves énergétiques, sous forme de granules, à l'intérieur des cellules (Figure 11). Certaines bactéries peuvent être composées de plus de 90 % en masse de PHA lorsqu'elles sont dans les conditions appropriées.

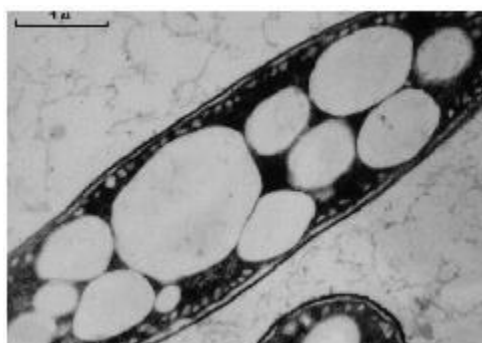


Figure 11 : clichés MEB de granules de PHA à l'intérieur d'une cellule [64].

La deuxième étape concerne l'extraction des PHA du cytoplasme de la cellule. Cette phase a pour objectif de provoquer la lyse des parois cellulaires et de libérer les PHA. Différentes méthodes peuvent être utilisées afin de récupérer le polymère et la plus conventionnelle est l'extraction chimique du PHA des cellules par des solvants organiques. Elle est basée sur la

solubilité des PHA dans des solvants polaires mais a pour inconvénient d'utiliser une importante quantité de solvants nocifs. L'élimination des débris cellulaires s'effectue par filtration et les PHA bruts sont obtenus par évaporation du solvant. Gumel *et al* [65] ont résumé les autres méthodes d'extraction par voie mécanique, enzymatique ou encore thermique. La dernière étape concerne la purification du polymère. En effet, une fois le polymère extrait, il est nécessaire de le purifier afin d'éliminer les différents résidus cellulaires (Figure 9). La principale méthode utilisée consiste à précipiter le polymère dans un solvant, tel que le méthanol [66], [67]. Plusieurs cycles de solubilisation/précipitation sont souvent nécessaires pour atteindre la pureté souhaitée [68].

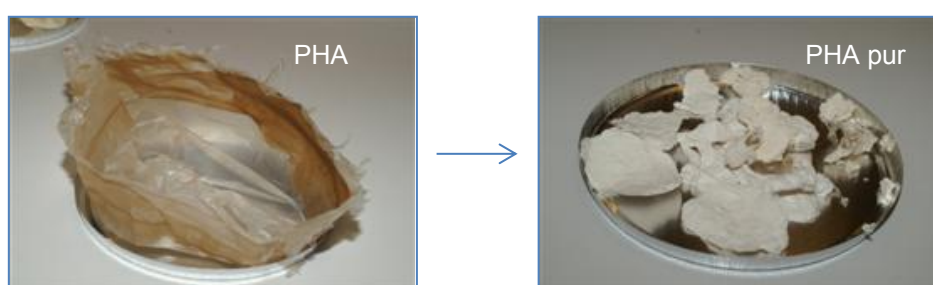


Figure 12 : Aspect des PHA après purification [68].

Enfin, on peut noter que quelques PHA peuvent être obtenus par synthèse chimique classique à partir de lactones substituées [69]. Par exemple, le PHBV peut être produit par polymérisation par ouverture de cycle de butyrolactone [70], [71].

b. Structure moléculaire et copolymères

La structure moléculaire des PHA obtenus est fortement dépendante des conditions de production. Leur structure chimique commune est représentée sur la Figure 13. Chaque chaîne est constituée d'un enchaînement plus ou moins long d'unités d'hydroxyalcanoates (R)-HA reliées entre elles par des liaisons esters et se différenciant par la nature de leur chaîne latérale et la position du groupe hydroxyle. La répétition des unités monomères détermine la longueur de la chaîne polymère et sa masse molaire. Celle-ci peut varier de 300 à 3000 kg.mol⁻¹.

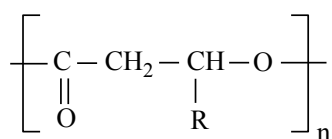


Figure 13 : structure chimique des PHA.

La longueur du groupement alkyle (R) peut varier d'un atome de carbone à plus de 14 atomes de carbone. Il existe trois grandes classes de PHA, en fonction de la longueur de la chaîne carbonée de l'unité monomère : on parle de PHA à chaînes courtes (scl ou short chain length-PHA) si le groupe alkyle comporte 1 ou 2 atomes de carbone, de PHA à chaînes moyennes (mcl ou medium chain length-PHA) pour 3 à 13 atomes de carbone et de PHA à chaînes longues (lcl ou long chain length-PHA) pour plus de 14 atomes de carbone. Quelques exemples de PHA obtenus en fonction du groupement R sont exposés ci-dessous (Tableau 3) :

R	PHA
CH ₃	Polyhydroxybutyrate (PHB)
C ₂ H ₅	Polyhydroxyvalérate (PHV)
C ₃ H ₇	Polyhydroxyhexanoate (PHHx)
C ₅ H ₁₁	Polyhydroxyoctanoate (PHO)
C ₇ H ₁₅	Polyhydroxydecanoate (PHD)

Tableau 3: différents PHA

L'un des plus connus est le poly[R-3-hydroxybutyrate] (PHB) mais, en dépit de ses bonnes caractéristiques (avec des propriétés mécaniques voisines du PP) [61], il reste un matériau fragile très peu déformable du fait de sa cristallinité élevée [72], [73]. C'est pourquoi, dans le but d'améliorer les propriétés du polymère final, des copolymères peuvent être obtenus. Ils sont aussi produits par des procédés enzymatiques et contiennent des co-monomères allant de 3 à 14 atomes de carbones. Parmi les plus étudiés se trouve le poly[3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate] (PHBV). L'incorporation d'unités 3HV conduit à de fortes modifications au niveau des caractéristiques physiques par rapport à l'homopolymère PHB ce qui permet d'élargir la gamme des applications possibles. Sa structure chimique est représentée sur la Figure 14 :

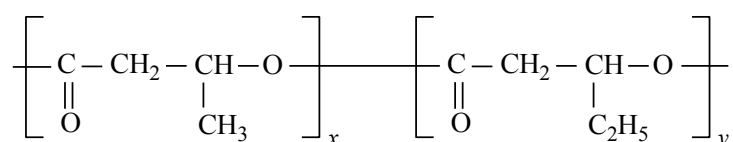


Figure 14 : structure chimique du PHBV

Avec un pourcentage de HV de 8%, c'est sous cette forme, la plus disponible à l'heure actuelle, qu'il sera étudié tout au long de ce manuscrit. De plus, il est possible de faire varier

la concentration de HV, qui influencera les propriétés finales du polymère. La méthode pour contrôler la concentration d'unité monomère HV dans le PHBV est délicate. Il s'agit de faire varier la concentration de la source de carbone qui contribue à la formation de HV. En effet, en changeant le substrat carboné, la structure du polyester change, ainsi des variations de 0 à 85% d'unité HV dans le PHBV ont pu être atteintes [63].

c. Propriétés des PHA

Une des caractéristiques principales des PHA est leur biodégradabilité dans de nombreuses conditions, aérobies et anaérobies. Tant que le PHA n'est pas placé dans les conditions propices à sa dégradation, il sera stable dans le temps [74], [75], malgré les phénomènes liés à la post-cristallisation [76]. Cette propriété sera décrite plus particulièrement dans la partie IV de ce chapitre. Ce paradoxe est vraisemblablement un enjeu pour demain, car aux yeux du grand public et de certains industriels, un matériau biodégradable ne peut être durable dans le temps. Les PHA ont de bonnes propriétés barrières à l'oxygène et aux odeurs [77] ainsi que d'excellentes propriétés de surface (adhésion et impression) favorisant son utilisation dans le secteur de l'emballage par exemple [78]. Enfin, ils sont biocompatibles, ils peuvent donc aussi être utilisés dans des applications médicales [79], [80].

Propriétés mécaniques

Les PHA possèdent des propriétés très variables suivant la source carbonée employée, allant du plastique rigide et cassant au plastique tenace et ductile (élastomère). De manière générale, plus un PHA sera composé de chaînes longues, plus le polymère sera ductile.

L'utilisation des PHBV à la place de l'homopolymère PHB est souvent justifiée par la relative amélioration des propriétés mécaniques due à l'incorporation d'unités 3HV. En effet, le PHB est un matériau qui possède un module de Young et une résistance mécanique à la rupture proche du PP [61], mais il reste peu déformable et cassant (tableau 4). L'insertion d'unités 3HV conduit à un changement notable et globale des propriétés mécaniques qui se traduit par une augmentation de la ductilité et une diminution de la contrainte à la rupture et du module d'Young [81].

Échantillon	Module d'Young (GPa)	Contrainte à la rupture (MPa)	Élongation à la rupture (%)	Choc Charpy (entaillé) (kJ/m ²)
P(3HB)	3,5	40	5	-
P(3HB-co-20 mol% 3HV)	0,8	20	50	1,3
P(3HB-co-6 mol% 3HA) ^a	0,2	17	680	-
PP	1,7	38	400	4 - 20
PEBD	0,2	10	620	-

^a3HA : 3-hydroxydecanoate (3 mol%), 3-hydroxydodecanoate (3 mol%), 3-hydroxyoctanoate (< 1 mol%).

Tableau 4 : Comparaison des propriétés des PHA avec les propriétés des polyoléfines [63].

Propriétés thermiques et physico-chimiques :

En jouant sur la composition des PHA, suivant la nature des microorganismes et des conditions de croissance, il est possible de faire varier notablement leurs propriétés thermiques [63], [81]. En effet, plus la longueur de groupe R augmente, plus la mobilité des chaînes augmente diminuant ainsi les températures de transition telles que la température de transition vitreuse ou la température de fusion (Figure 15a). Dans le cas du PHBV, sa température de fusion diminue en fonction du taux de HV [82], [83].

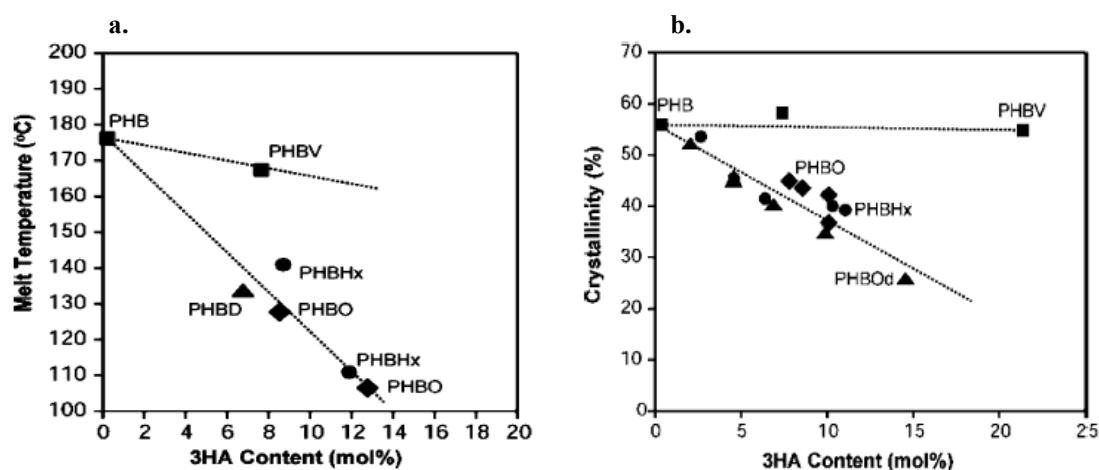


Figure 15 : Évolution de la température de fusion (a) et de la cristallinité (b) [81].

Le PHBV possède un degré de cristallinité légèrement moins élevé que celui du PHB, compris entre 50 et 70%. Ce taux diminue également en fonction du pourcentage de copolymère HV. La particularité des cristaux de PHBV est qu'ils sont isodimorphiques : c'est-à-dire que les deux monomères peuvent cristalliser et les unités monomères de l'un sont incluses dans le cristal de l'autre, et vice versa [84].

Analyse du cycle de vie des PHA :

D'une manière générale, la fabrication de PHA nécessite une quantité importante de solvants que ce soit pour la lyse cellulaire ou la purification. L'impact environnemental de ces produits chimiques sur l'analyse du cycle de vie d'un PHA est alors élevé. Par contre, la gestion de fin de vie est variée avec la possibilité de compostage ou de digestion anaérobie (méthanisation) [85]. Cette dernière solution est d'ailleurs à privilégier car elle permet, potentiellement, de récupérer du biogaz, et donc de réduire les impacts environnementaux globaux [86]. Le compostage aura également l'avantage, comme pour le PLA, de séquestrer du CO₂ par la biomasse créée lors de la dernière phase de la biodégradation.

Les premières ACV publiées sur des PHA se focalisaient sur la consommation de ressources et d'énergie non renouvelables et les résultats concernant la phase de production étaient supérieurs pour les PHA que pour les plastiques d'origine pétrochimique [87]–[89]. Cependant, Yates et al. [57] ont évoqué le fait que les méthodes de calculs et les technologies utilisées n'étaient plus à l'ordre du jour. Des études plus récentes ont montré que des impacts comme la consommation des ressources non renouvelables et le réchauffement climatique étaient plus faibles pour les PHA que pour les plastiques conventionnels [90]–[93] (Tableau 5). Par contre les catégories comme l'eutrophisation et l'acidification des sols sont supérieures pour les PHA.

	Consommation Énergétique non renouvelable (MJ/kg)	Réchauffement climatique (kg CO ₂ eq)	Acidification (g SO ₂ eq)	Eutrophisation (g PO ₄ ³⁻ eq)	Réf
Granulés de PHA (canne à sucre)	44,7	1,9	24,9	5,19	[93]
Granulés de PHA (déchet organique)	49-76	3,1-5,1	16-28	0,54-5	[94]
PET	82,3	3,49	15,6	1,03	[57]
PS	87,4	3,4	11,5	0,72	[57]
PEHD	76,7	1,9	6,4	0,43	[57]
PP	73,4	2	6,1	0,74	[57]
PEHD	-	-	22,5	0,81	[93]
PP	-	-	48,8	5,84	[93]

Tableau 5 : Comparaison des impacts dans la phase production d'un PHA et de plastiques d'origine pétrochimique
[**valeur** = la moins impactante et **valeur** = la plus impactante].

Certains auteurs ont tenté de réduire les difficultés rencontrées lors de la fabrication des PHA en produisant ces polymères à partir de souches multiples de bactéries. En effet, la culture multi-bactériennes permet de produire de grandes quantités de PHA à faible coût en raison des équipements et des exigences de contrôle moins contraignants (stérilité...) et la possibilité d'utiliser une gamme de substrats plus étendue (y compris les déchets industriels et agricoles) [95]. Les processus de production de culture mixte et de culture pure des PHA ont eu des impacts environnementaux similaires, mais significativement plus faibles que pour la production de PEHD [86]. D'autres auteurs ont étudié les impacts environnementaux des PHA en fonction de la source de carbone telle que le glucose, le lactosérum (contenu dans le fromage) et du sucre obtenu à partir de plantes génétiquement modifiées [96]. Les résultats ont montré que l'utilisation de sucre à partir d'OGM est moins bénéfique pour une analyse faite du berceau à la tombe.

d. Perspectives

De très nombreuses études académiques ont été menées sur la production des PHA « à façon » suivant les applications visées. La plupart d'entre elles sont basées sur la recherche de sources de carbone bon marché pour réduire le coût de production des PHA et sur l'augmentation de la productivité par l'ingénierie génétique. Le projet « PHApack » mené au laboratoire LIMATB s'inscrit dans cette optique en développant des circuits courts sur le territoire breton. Les PHA sont obtenus en utilisant des bactéries marines isolées à partir de différents mollusques vivant au large des côtes bretonnes et les substrats carbonés sont issus de résidus/sous-produits des procédés industriels des industries agroalimentaires locales [97]. Une méthode d'extraction est aussi optimisée pour la rendre moins impactante. Les résultats permettront de développer et d'industrialiser un procédé durable et respectueux de l'environnement. À l'heure actuelle, les prix sont toujours plus élevés que les plastiques traditionnels (environ 6€/kg pour un PHBV).

Cependant, seulement quelques PHA ont pu être produits en grandes quantités à l'échelle industrielle. Il s'agit principalement du PHB, du PHBV et du PHBHHx [83]. La disponibilité des PHA est donc réduite et il existe relativement peu de fournisseurs. Enfin, la production de monomères de PHA chiraux par les bactéries, revêt un intérêt certain [98]. En effet, les hydroxyalcanoates obtenus contiennent un centre chiral et deux groupes fonctionnels facilement modifiables (-OH et -COOH) et sont tous de configuration R. Ils peuvent donc servir de synthons pour la synthèse de composés chimiques fins tels que des antibiotiques, des

vitamines, des composés aromatiques, des phéromones...[99]. De nombreux projets d'augmentation des capacités de production de PHA ont été annoncés ces dernières années dans le monde [40], ce qui pourrait réduire les impacts du PHA sur l'environnement.

En fin de vie, la méthanisation des PHA est une solution à favoriser. Elle permet de réduire le volume de déchets tout en récupérant l'énergie dégagée par la décomposition des déchets organiques pour produire de la chaleur et/ou de l'électricité (valorisation énergétique). La méthanisation permet aussi de réduire les émissions de gaz à effet de serre en valorisant le biogaz dégagé (méthane) lors de la décomposition des déchets et en équilibrant le bilan du CO₂ (le CO₂ dégagé par la combustion du biogaz est compensé par le CO₂ absorbé par les végétaux lors de leur croissance).

Ces nouveaux polymères, biosourcés et biodégradables, ne sont pas la seule solution pour faire face aux problèmes environnementaux actuels, mais doivent être considérés comme une réelle alternative aux polymères conventionnels d'origine pétrochimique. Après avoir décrit les deux polymères utilisés, il convient de faire un état de l'art sur le vieillissement des polymères en milieu marin. La partie suivante présente les différents aspects de la dégradation, physique et/ou chimique d'un polymère immergé dans l'eau.

III. Dégradation hydrolytique des (bio)polymères

Comme évoqué en introduction, la pollution des océans par les déchets plastiques et notamment les emballages est un véritable fléau pour la faune et la flore marine. En considérant l'utilisation de PLA ou de PHA en remplacement des polymères pétrochimiques, il est important de connaître les mécanismes régissant leur dégradation dans l'eau.

1. Aspects généraux

On appelle vieillissement tout phénomène d'évolution lente et irréversible de la structure et/ou de la composition d'un matériau sous l'effet de son instabilité propre, de l'interaction avec l'environnement, de sollicitations mécaniques ou alors de couplage [100]. Le vieillissement des polymères, est classé en deux catégories : le vieillissement physique et le vieillissement chimique. Dans le premier cas, il n'y a pas d'altération de la structure chimique des macromolécules, seules la configuration spatiale et/ou la composition du matériau sont affectées. Dans le deuxième cas, il y a modification de la structure chimique des macromolécules. Le tableau 6 synthétise les différents processus de dégradation :

	Vieillissement physique	Vieillissement chimique
<i>Pas d'interaction avec l'environnement</i>	Relaxation structurale migration d'adjuvants	Vieillissement thermique anaérobie
<i>Interaction avec l'environnement</i>	Vieillissement en milieu liquide : plastification par l'eau	Thermo-oxydation, vieillissement en milieu liquide
<i>Couplage physico-chimique</i>	Extraction d'adjuvants en milieu liquide	Plastification et hydrolyse avec perte de stabilisant
<i>Couplage mécanique et physico-chimique</i>	Fissuration sous contrainte, chocs hydrothermiques	Vieillissement sous contraintes

Tableau 6 : Principaux types de processus de vieillissement et de couplage [100].

Les phénomènes de vieillissement peuvent entraîner une variation des propriétés d'utilisation, qui, au-delà d'un seuil acceptable (critère de fin d'usage), conduisent à la ruine du matériau. Un seul mécanisme de dégradation est facilement identifiable, mais dès lors que des couplages entrent en jeu, la compréhension des phénomènes est alors beaucoup plus complexe.

Le vieillissement des matériaux dans les conditions réelles d'utilisation est caractérisé par des cinétiques de dégradation lentes. Le recours à des essais accélérés est donc une nécessité pour quantifier en laboratoire le vieillissement et évaluer la durabilité d'un matériau ou d'une structure. Pour des structures utilisées dans le secteur de l'aéronautique ou pour des constructions navales telles que des sous-marins, la durée de vie est estimée sans attendre des dizaines d'années de vieillissement. De plus, en pratique, ces données expérimentales sont bien souvent hors d'atteinte.

Le choix de l'essai accéléré est une étape cruciale qui conditionne la qualité et la pertinence de l'ensemble des résultats de l'étude [101]. Ces essais de vieillissement accélérés doivent être les plus représentatifs possible des conditions d'utilisation réelles et doivent respecter quelques critères qui seront décrits dans le paragraphe V.

2. Absorption et diffusion de l'eau dans un (bio)polymère

Tout matériau placé en immersion absorbe de l'eau. Le processus habituel d'absorption d'eau dans les matériaux polymères est couramment décrit dans la littérature par la loi de Fick (Figure 16).

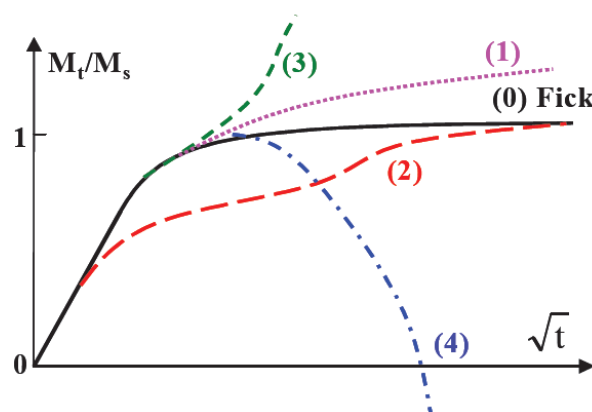


Figure 16 : Cinétique de diffusion de l'eau dans un polymère suivant la loi de Fick (courbe noire) et représentation des modes de diffusion non fickienne (autres courbes) [102].

La première partie de la courbe est contrôlée par la diffusion de l'eau dans le polymère jusqu'à atteindre la stabilisation à t_{∞} ou la pseudo-stabilisation. Dans certains cas, les modes de diffusion peuvent présenter une déviation au comportement Fickien. En effet, la prise de masse peut continuer à augmenter progressivement sans atteindre l'équilibre (courbe n°1), appelé comportement pseudo-Fickien. Elle peut aussi augmenter après un temps de latence (courbe n°2), représentant une cinétique de diffusion de type Langmuir [103], [104]. La courbe n°3 correspond à une accélération rapide de l'absorption d'eau, généralement accompagnée d'endommagements importants au sein du matériau [105], [106]. La courbe n°4, qui montre une perte de masse conséquente après un temps d'immersion plutôt court, est souvent rencontré après un vieillissement du matériau dans des conditions sévères. La perte de masse est causée par le lessivage de groupements chimiques dû à l'hydrolyse du polymère [107].

Le modèle de Fick décrit la diffusion/désorption d'une espèce dans le polymère sans qu'il y ait d'interaction entre ceux-ci, et peut être défini par deux grandeurs : la diffusivité, relative à la vitesse de pénétration du solvant dans le polymère et la solubilité, relative à la quantité maximale absorbée dans le cas d'une absorption sans endommagement (Figure 16). Le modèle de diffusion de Fick est régi par l'équation différentielle suivante :

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (1)$$

avec c concentration locale en solvant
 x abscisse dans l'épaisseur (en m)
 D coefficient de diffusion (ou diffusivité) (en m².s⁻¹)

Le coefficient de diffusion dépend du couple matériau/solvant et de la température. Dans un état physique donné, il peut souvent être considéré que le coefficient de diffusion D suit la loi d'Arrhenius :

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right) \quad (2)$$

où R constante des gaz parfaits (R ≈ 8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹)
 E_D énergie d'activation de la diffusion

Si l'on considère que la diffusion s'opère dans un support homogène délimité par 2 plans parallèles d'axe x et qu'elle s'effectue suivant x, alors la solution de l'équation différentielle précédente est déterminée par l'expression de la concentration c(x, t) dans l'espace au cours du temps t ci-dessous :

$$\frac{c(x,t)-c_0}{c_1-c_0} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2n+1} \exp\left(\frac{-\pi^2 Dt(2n+1)^2}{e^2}\right) \sin\left(\frac{(2n+1)\pi x}{e}\right) \quad (3)$$

où D est le coefficient de diffusion, c₁ la concentration à l'équilibre et e l'épaisseur de l'échantillon. La quantité totale de substance diffusée dans l'échantillon est alors régie par la relation suivante :

- M_t est la masse totale de la substance diffusée dans la plaque à l'instant t,
- M_∞ est la masse totale de la substance diffusée dans la plaque à l'équilibre.

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(\frac{-\pi^2 Dt(2n+1)^2}{e^2}\right) \quad (4)$$

Dans la partie linéaire de la courbe (Figure 16), lorsque $\frac{M_t}{M_\infty} \leq 0.5$ (temps court), on peut alors écrire :

$$D = \frac{\pi}{16} \frac{e^2}{t} \left(\frac{M_t}{M_\infty} \right)^2 \quad (5)$$

Ce raisonnement est valable pour des géométries de type feuille mince (1D). Si la taille de l'échantillon ne correspond pas à la géométrie attendue, il convient d'appliquer un facteur de correction de bord pour déterminer correctement le coefficient de diffusion. Par exemple, s'il s'agit d'une éprouvette de type traction (dogbone) de longueur h , de largeur w et d'épaisseur e , le coefficient de diffusion se calcule selon l'équation 6 [108] :

$$D_c = D \left(1 + \frac{e}{h} + \frac{e}{w} \right)^{-2} \quad (6)$$

S'il s'agit d'un disque de rayon r et d'épaisseur e , le coefficient de diffusion se calcule selon l'équation suivante [109]:

$$D_c = D \left(1 + \frac{e}{r} \right)^{-2} \quad (7)$$

La Figure 17 montre la prise de masse d'un PLA immergé en eau de mer à 20 et 40°C. Le comportement du PLA est approximativement Fickien et les valeurs de M_∞ sont d'environ 0,3% à 20 °C et de 0,6% à 40°C [110].

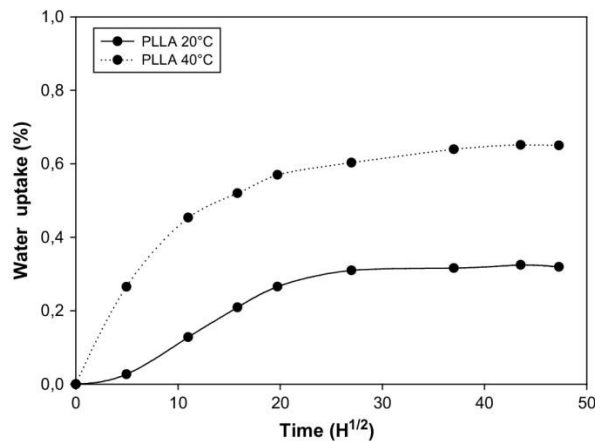


Figure 17 : Courbe d'absorption d'eau d'un PLA vieilli en eau de mer à différentes température [110].

Pour un PHBV (contenant 12% de HV) immergé dans une eau déionisée à plusieurs températures, le comportement est aussi Fickien avec des valeurs de M_∞ de 0,6% à 20°C, 0,8% à 37°C et 1% à 60°C [111]. Le PLA et le PHBV absorbent moins d'eau que certains polyamides mais plus d'eau que des polymères traditionnels tels que le PE ou le PP ($\approx 0,2\%$ à température ambiante [108], [112]) qui sont plutôt apolaires. La faible prise de masse s'explique par leur structure chimique dotée de peu de groupements polaires.

Pour les deux polymères, l'augmentation de la température influence la valeur de plateau à saturation (M_{∞}). Cette observation peut être expliquée par une compétition entre deux phénomènes : la diffusion de l'eau et l'hydrolyse. En effet, la cinétique d'hydrolyse est dépendante de la température et peut favoriser la création de sites fonctionnels hydrophiles (présenté plus précisément dans le paragraphe 4). Le calcul des coefficients de diffusion est alors faussé. Des analyses de gravimétrie d'adsorption de vapeur d'eau (DVS) réalisées sur des échantillons plus fins permettent d'éviter cette compétition.

3. Vieillissement physique des (bio)polymères

a. Processus de relaxation structurale

Lorsqu'un matériau polymère est refroidi au terme de ses opérations de mise en forme, la mobilité moléculaire diminue de plusieurs ordres de grandeur. Les changements de configuration du réseau macromoléculaire nécessaires pour atteindre l'équilibre thermodynamique deviennent alors trop lents pour que cet équilibre puisse être atteint dans l'échelle de temps imposée par la vitesse de refroidissement. Le matériau se fige alors dans un état métastable. À la température d'utilisation, le matériau se trouve donc hors de l'équilibre. Le vieillissement par relaxation structurale peut être décrit comme une évolution lente vers l'équilibre, dû à l'instabilité propre du matériau. Ces phénomènes n'impliquent pas nécessairement une interaction avec l'environnement ; leur cinétique ne dépend que des paramètres thermodynamiques (température T , contrainte σ) ; le matériau n'est pas le siège de transferts de masse, seule la configuration spatiale des macromolécules est modifiée [100].

- La relaxation d'orientation

Lorsque le matériau a été figé à l'état orienté, il tend spontanément à se désorienter. Les conséquences principales sont de l'ordre dimensionnel (retrait anisotrope). La relaxation d'orientation se produira préférentiellement à $T > T_g$ dans la phase amorphe.

- La post-cristallisation

Lorsque le matériau a été figé avant que sa cristallisation ne soit complète, les conséquences étant d'ordre dimensionnel (retrait) ou d'ordre mécanique (augmentation du module et de contrainte seuil). La post-cristallisation se produit seulement dans l'intervalle $[T_g-T_m]$, T_m étant la température de fusion. Corre *et al* ont mis en avant ce phénomène sur des PHA commerciaux avec des répercussions d'ordre mécanique [113], le module d'élasticité a

pratiquement doublé alors que la déformation à la rupture a été divisée par trois, 74 jours après la mise en œuvre.

- La relaxation structurale isotrope dans les polymères amorphes à l'état vitreux [114]: ce dernier ne sera pas décrit dans cette étude.

Le vieillissement par relaxation structurale est donc un mode de vieillissement thermique qui peut se superposer à d'autres modes (oxydation, perte d'adjuvants, etc.). On peut le reconnaître aux caractéristiques suivantes : il n'y a pas d'altération de la structure chimique des macromolécules (variation de la masse moléculaire absente). De plus, le vieillissement par relaxation structurale n'entraîne pas de variation de masse et est indépendant du milieu.

b. Plastification par l'eau

La plastification est une répercussion directe de l'absorption par le polymère. Les molécules d'eau s'insèrent dans le réseau et se fixent sur les groupes hydrophiles des chaînes macromoléculaires (Figure 18). Elles détruisent partiellement la cohésion mécanique du réseau qui était assurée par ces liaisons secondaires et conduisent à une augmentation de la mobilité moléculaire.

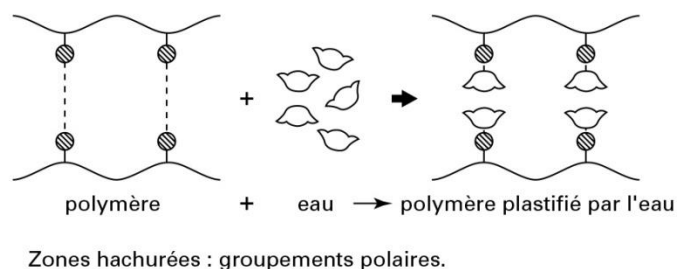


Figure 18 : Effet de plastification dans une macromolécule [107].

Ce phénomène se traduit par un comportement plus ductile du matériau. En effet, les conséquences de la plastification sont la baisse notable de la contrainte au seuil d'écoulement et du module d'élasticité ainsi qu'une forte augmentation de l'énergie à la rupture [110]. La présence d'eau dans le réseau macromoléculaire entraîne également une diminution de la température de transition vitreuse.

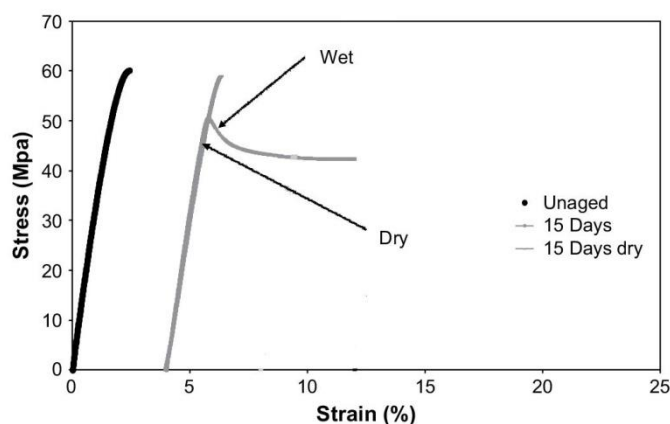


Figure 19 : Exemple de la plastification d'un PLA vieilli à 20°C pendant 15 jours en eau de mer [110].

La plastification est théoriquement réversible, autrement dit les propriétés initiales du matériau sont restaurées après séchage (Figure 19).

c. Gonflement

Le gonflement des polymères est consécutif à l'absorption du solvant et donc à une prise de masse. Lors de la diffusion, les molécules de solvant vont progressivement s'insérer entre les chaînes du polymère et ainsi remplir le volume libre. La polarité des molécules d'eau permet de former des liaisons hydrogènes avec les groupements hydroxyles présents sur la chaîne moléculaire de la résine. Les liaisons hydrogène interchaînes (entre deux groupements hydroxyles du polymère) sont alors rompues. Une molécule d'eau s'insère entre deux chaînes et augmente ainsi la distance entre les chaînes. Cette eau est dite liée et entraîne donc un gonflement du matériau. Dans la littérature, le gonflement d'un PLA ingeo 7000D, proche de celui utilisé dans notre étude, est de 0,6% dans le sens de l'épaisseur, pour une immersion à 20°C [115].

Le gonflement peut induire une relaxation de contraintes résiduelles (facilitée par l'état de plastification) [116], les réarrangements morphologiques divers et enfin l'hydrolyse. Cette dernière sera plus précisément décrite dans le paragraphe suivant.

4. Vieillissement chimique des (bio)polymères

a. Mécanisme

Les principaux groupements chimiques hydrolysables dans les polymères sont les liaisons esters, amides ou encore imides. La réaction d'hydrolyse d'un groupement ester est schématisée comme suit (Figure 20) :

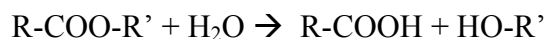


Figure 20 : mécanisme général d'hydrolyse des polyesters.

Le groupement hydrolysable se trouve généralement dans le squelette de la macromolécule. Les phénomènes d'hydrolyse sont généralement lents à température ambiante. En effet, sa vitesse est elle-même faible et ce processus est bien souvent contrôlé par la diffusion (également lente) de l'eau dans le matériau. Les effets de l'hydrolyse se manifestent donc à long terme, après plusieurs mois ou plusieurs années.

Les effets de l'hydrolyse se superposent souvent aux effets physiques de l'absorption d'eau et présentent un caractère irréversible.

L'hydrolyse se traduit par des coupures de chaînes, d'où une diminution de la masse molaire [117]. L'étape initiale est localisée dans les zones amorphes, donnant aux chaînes restantes plus d'espace et mobilité, ce qui conduit à un réarrangement des chaînes et ainsi à augmenter la cristallinité [106], [118], [119]. De manière visuelle, ce phénomène est observé avec le blanchiment du PLA [120]–[122]. Pour des temps plus longs, la structure cristalline peut être dégradée réduisant alors le taux de cristallinité [86].

b. Conséquences

Sur la prise de masse.

Le palier de stabilisation aux temps longs, typique des courbes d'évolution de la prise de masse en fonction du temps de vieillissement (Figure 15), disparaît. Berthé *et al* [105] ont mis en avant ce phénomène sur deux grades de PLA vieillis à 65°C et une humidité relative de 100% (Figure 21). Dans ce cas, les conditions sont particulières car la température de vieillissement est supérieure à la température de transition vitreuse du PLA. De plus, ce point a déjà été observé sur d'autres polymères tel que le PET dans la littérature [106], [123].

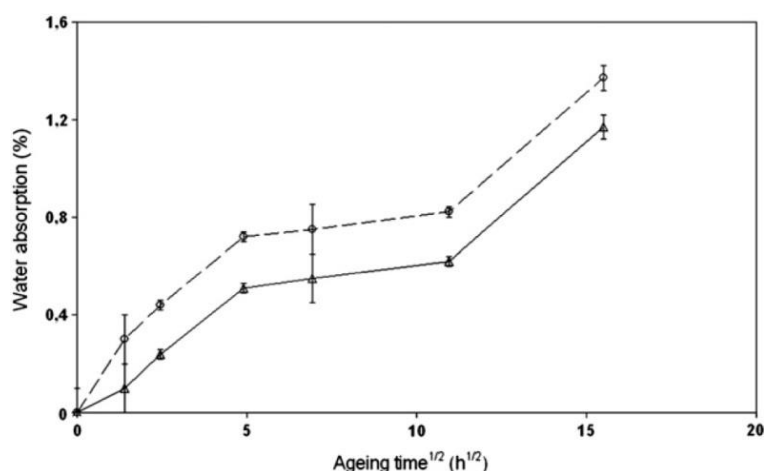


Figure 21 : Allure d'une courbe de variation de masse avec le temps d'exposition dans le cas d'un endommagement induit par dégradation hydrolytique (--- : P(L)LA from Nature Works et — : P(L)LA from Unitika) [105].

Cette augmentation de l'absorption d'eau traduit un endommagement induit par une dégradation hydrolytique et est attribuée à plusieurs phénomènes consécutifs. Des microcavités se forment, associées au phénomène de craquement osmotique, et leurs croissances peuvent être à l'origine de cette augmentation [105], [124]. Elle peut être liée à la création de chemins de diffusion générés par les fissures [125]. Enfin, le processus d'hydrolyse du PLA produit des groupements carboxyles qui ont une affinité plus forte avec l'eau [126].

Sur les propriétés thermiques et mécaniques

Les coupures de chaînes vont affecter les propriétés mécaniques et thermiques du polymère [105]. En effet, les coupures de chaînes entraînent une diminution de la déformation à la rupture qui s'accompagne [105], dans le cas du PLA, d'une augmentation du module d'Young directement liée à l'augmentation de la cristallinité [110]. Les températures de transition telles que les températures de transition vitreuse ou les températures de fusion vont aussi diminuer [121], [127] ainsi que les températures de dégradation [122].

c. Paramètres influents

L'hydrolyse est une réaction activée par la température [128], [129]. En effet, elle favorise la diffusion de l'eau au sein du polymère et cette variation peut être exprimée par l'énergie d'activation, lorsque la réaction suit une loi d'Arrhénius. La dessiccation des granules de biopolymères, avant la mise en œuvre, est donc nécessaire pour éviter une dégradation précoce.

L'hydrolyse est aussi une réaction susceptible d'être catalysée par les produits de la réaction comme les groupements carboxyliques. En effet, le phénomène d'hydrolyse peut être séparé en deux étapes. Dans les premiers instants, la réaction a lieu de manière homogène dans tout l'échantillon, c'est-à-dire que la masse molaire en nombre diminue sans qu'aucune perte de poids ne soit mesurable. À chaque liaison ester hydrolysée, une nouvelle extrémité de chaîne acide carboxylique est formée, et celle-ci accélère la réaction d'hydrolyse sur les liaisons esters restantes. On parle alors d'autocatalyse [130]. Cependant, l'effet autocatalytique est fonction de la géométrie des éprouvettes et a lieu bien souvent au cœur de l'échantillon. Pour des pièces massives en PLA ayant une épaisseur supérieure à 2 mm, la dégradation à cœur est plus importante que la dégradation en surface [131], [132]. À l'inverse pour des films fins, d'épaisseur inférieure à 150 μm , il a été observé une dégradation depuis la surface [133]. En effet, proches de la surface de l'échantillon, les bouts de chaînes acides carboxyliques sont rapidement neutralisés et perdent leur pouvoir catalytique. À l'inverse, les composés oligomériques formés plus à cœur restent à l'intérieur et diffusent peu. L'autocatalyse engendre donc une dégradation au cœur de l'échantillon, on parle alors d'effet cœur/peau [134].

Les cinétiques de dégradation hydrolytique du PLA et du PHBV ne seront pas les mêmes en fonction de la structure du polymère (stéréochimie) [135], de sa morphologie (cristallinité) [136]–[138], de sa masse molaire, ainsi que de la nature du milieu environnant. En effet, le rapport L/D a une influence sur la cinétique de dégradation. Tsuji et Ikada [133] ont montré qu'un copolymère $P(L)LA\text{-}co\text{-}P(D)LA$ se dégrade plus rapidement qu'un homopolymère (PLA ou $P(D)LA$) et beaucoup plus rapidement qu'un mélange racémique $P(L)LA/P(D)LA$ 50/50. La faible tacticité des copolymères favorise l'hydrolyse des groupements esters [139], [140]. À l'inverse, les mélanges de $P(L)LA/P(D)LA$ forment des stéréocomplexes extrêmement stables [141], [142].

La composition du PHBV (% d'hydroxyvalérate) a également une influence sur la cinétique de dégradation hydrolytique : des PHBV, avec une concentration de HV de 12% [143], [144] se dégradent plus lentement que des PHBV avec une concentration de HV de 5% [145].

Dans la littérature, la plupart des études indique une diminution de la vitesse d'hydrolyse en fonction du taux de cristallinité [146], [147]. En effet, l'hydrolyse se produit principalement dans la zone amorphe.

5. Vieillissement en milieu marin

L'eau de mer est un système complexe composé de sels minéraux et d'une multitude de microorganismes, constituant la faune et la flore marine. Le comportement diffusif de l'eau dans l'échantillon diffèrera selon le type d'eau considérée (eau distillée, eau de mer...) [148].

Dans la littérature, certains auteurs ont étudié la tenue au vieillissement marin de biopolymères dans de l'eau de mer même si les temps d'exposition sont relativement courts. Tsuji *et al.* [149], [150] ont comparé la dégradation de PHA et PLA dans deux types d'eau de mer et dans tous les cas, les PHA se dégradent avec plus de 60% de perte de masse en eau de mer naturelle après 5 semaines. La perte de masse du PLA étudié sous deux formes morphologiques différentes, amorphe et cristalline, est insignifiante, même après 10 semaines. Cependant, la déformation à la rupture du PLA amorphe a diminué de plus de 50% alors que celle du PLA cristallin est quasiment stable. Le Duigou *et al.* [110] ont étudié le vieillissement accéléré du PLA en milieu marin et la température semble être le paramètre accélérant la dégradation hydrolytique. À température ambiante, le PLA est stable dans ces conditions.

Volova *et al.* [144] ont étudié l'influence de la géométrie de l'échantillon de PHBV sur sa dégradation en milieu marin et c'est le film, qui offre une surface de contact plus grande, qui s'est dégradé le plus rapidement, *i.e.* 54% de perte de masse après 160 jours d'immersion contre 13% pour les granulés. Kasuya *et al.* [151] ont tenté une approche différente en comparant la vitesse de dégradation de plusieurs PHA immergés dans différents milieux (lac, rivière, eau de mer) pendant 28 jours. Les résultats montrent que dans tous les cas, les PHA subissent une perte de masse importante. D'autres chercheurs ont étudié la dégradation des PHA dans des zones tropicales (mangroves) en Malaisie ou encore à Porto Rico. Sridewi *et al.* [145] ont étudié un PHB et des PHBV enterrés dans le sable ou placés à la surface dans trois zones spécifiques de la mangrove et ont montré que le taux de HV n'affecte pas la vitesse de dégradation mais que le milieu d'incubation semble avoir une influence. En effet, la dégradation est plus rapide pour les échantillons enterrés dans le sable et les auteurs mettent en avant le fait que la porosité initiale de l'échantillon peut influencer la cinétique de dégradation. Imam *et al.* [143] ont étudié un PHBV immergé dans 4 zones différentes pendant 1 an et ont montré que la population bactérienne du milieu peut également avoir une influence sur la cinétique de dégradation. Ce point sera traité dans la section « Dégradation biotique des polymères ». Dans la zone située le plus au large, les microorganismes sont moins présents ou

plus clairsemés et la dégradation est beaucoup plus lente. Après un temps de latence où des bactéries colonisent la surface de l'échantillon, la perte de masse devient significative.

IV. Dégradation biotique des biopolymères

1. Aspects généraux

Dans un premier temps, il convient de définir le terme biodégradation. Au sens de la NF U52-001 « *Matériaux biodégradables pour l'agriculture et l'horticulture – Films de paillage – Afnor 2005* » [152], la définition de la biodégradation est la suivante :

La biodégradation d'un matériau résulte d'un ensemble de phénomènes physiques, chimiques et biologiques successifs et/ou concomitants aboutissant dans tous les cas à sa bio-assimilation : c'est-à-dire une réorganisation de la biomasse, un dégagement de CO₂ (et/ou de CH₄), d'H₂O, d'énergie (sous forme de chaleur), d'une éventuelle production de nouvelles molécules organiques et de possibles résidus minéraux. Il en découle qu'un matériau est biodégradable s'il peut subir une bio-assimilation.

La norme européenne EN 13432 [24], publiée en 2000, définit les exigences relatives aux emballages valorisables par compostage et biodégradation. Ainsi, pour pouvoir être considéré comme compostable, un matériau destiné à l'emballage doit remplir plusieurs critères :

- un taux de biodégradation de 90 % minimum, par rapport à la cellulose, au bout de 6 mois dans des conditions de compostage contrôlées ;
- une désintégration en fragments suffisamment petits (les résidus de taille supérieure à 2 mm doivent représenter au maximum 10 % de la masse initiale) ;
- une écotoxicité limitée (faible concentration en métaux lourds).

Ces critères sont relatifs à la norme. La notion de biodégradation est donc directement reliée à un temps mais dépendra du milieu d'incubation et de la température. Considérons la norme ISO CD 18830 qui détermine la biodégradation aérobie des matières plastiques immergées à l'interface eau de mer / sédiments sableux, la durée maximale du test est de 24 mois mais le taux de biodégradation du matériau doit dépasser les 60% après 180 jours.

2. Mécanisme de dégradation biologique

a. Fragmentation

La première étape concerne la fragmentation du matériau et peut être considérée comme élément déclencheur de la chaîne globale de dégradation. La détérioration mécanique et physico-chimique est généralement provoquée par des agents érosifs plus ou moins sévères (broyage ou ressac, irradiation UV, eau, vent...). Cette première étape, primordiale, a pour résultats le morcellement du matériau qui permet une augmentation de la surface en contact avec les micro-organismes.

Parallèlement, la fragmentation peut être provoquée par des êtres vivants (bactéries, champignons, vers de terre, insectes ...), on parle alors d'hydrolyse enzymatique.

b. Hydrolyse enzymatique

Les champignons, les bactéries ou les algues de notre environnement disposent d'un important arsenal exo-enzymatique capable de permettre la dégradation de macromolécules organiques qu'ils sont incapables de bio-assimiler de manière directe du fait de leur masse molaire élevée. Réduire ce polymère en éléments beaucoup plus petits (faibles masses molaires) avant d'envisager de le consommer est nécessaire (Figure 22).

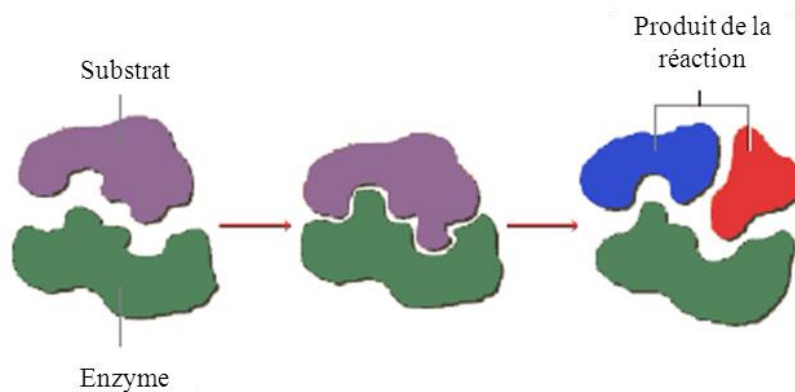


Figure 22 : mode d'action d'une enzyme.

De plus, un certain nombre de ces actions exo-enzymatiques catalyse en fait des hydrolyses : c'est le cas, par exemple de l'action des amylases, des protéases, des nucléases, des cellulases, estérases, et autres hydrolases.

L'hydrolyse enzymatique peut se dérouler de plusieurs manières. Dans le premier cas, des endo-enzymes provoquent les ruptures aléatoires des liaisons esters de la chaîne carbonée du

polyester libérant ainsi des polymères de masse molaire plus faible. Le deuxième cas correspond à l'action des exo-enzymes qui hydrolysent spécifiquement les liaisons esters situées en bout de chaîne, libérant des monomères. Dans ce cas, la masse molaire moyenne du polymère n'en est que très peu affectée alors que l'on peut observer une perte de masse globale. Tsuji et Suzuyoshi [149] ont observé ce cas sur un PHB vieilli en mer pendant 10 semaines avec une perte de masse de plus de 10% sans aucune évolution de la masse molaire.

c. Bio-assimilation

C'est la dernière étape du processus de biodégradation. Les macromolécules ont été hydrolysées en molécules suffisamment petites pour pénétrer dans les cellules vivantes et être intégrées aux cycles physiologiques pour servir d'une part de matériaux constructeurs (maintien et réorganisation de la biomasse = anabolisme) et de sources d'énergie (catabolisme = minéralisation). Il s'agit de la digestion du matériau par les micro-organismes et les enzymes (bio-assimilation) qui vont le transformer en métabolites, assimilés par la suite dans les cellules puis minéralisés. Il y a alors formation de gaz (CO_2 , CH_4), d'eau et d'une nouvelle biomasse. La minéralisation peut être considérée comme le stade ultime de la bio-assimilation.

Pour résumer, la chronologie des différents mécanismes de biodégradation peut être schématisée de la façon suivante :

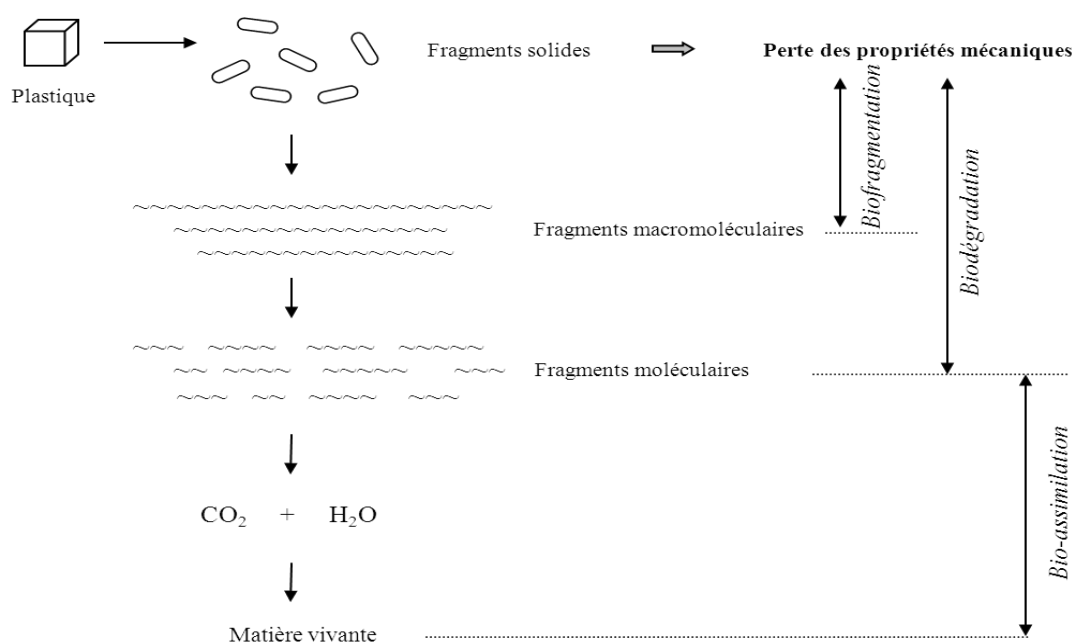


Figure 23: Mécanisme global de la biodégradation [153].

3. Les facteurs clés influençant la cinétique de biodégradation

a. Microbiologie du milieu

L'environnement biologique, dans lequel les polymères sont placés en vue de leur élimination est essentiel puisqu'il abrite les agents biologiques capables de procéder à une attaque biologique, les micro-organismes. Ces agents, champignons et bactéries notamment, sont capables de synthétiser des enzymes actives sur le polymère cible, afin d'initier le processus de fragmentation et de minéraliser les monomères et oligomères.

Les micro-organismes

Un micro-organisme est un être vivant de taille microscopique. L'analyse de la structure interne a permis de déterminer deux groupes principaux : les procaryotes (bactéries, cyanophycées) et les eucaryotes, qui possèdent un noyau isolé du cytoplasme (algues, les champignons...).

Les champignons sont non chlorophylliens, donc incapables de photosynthèse, et doivent trouver leur carbone dans les composés organiques. Les bactéries sont des êtres unicellulaires, aérobies ou anaérobies. Leur taille varie autant que leur forme, de 200 nm pour les diamètres les plus petits à 500 μ m. Elles peuvent se développer à une température comprise entre - 12°C et +112°C, dans une gamme de pH qui peut varier de 1 à 12 et avec un degré de salinité allant de zéro jusqu'à saturation du milieu environnant. Avec les champignons, les bactéries jouent un rôle important comme agents de décomposition et sont d'une importance capitale pour l'équilibre du monde vivant.

Le PLA est plus résistant aux attaques microbiennes dans l'environnement que d'autres polymères microbiens tels que les PHA dans certaines conditions expérimentales [154]. Les micro-organismes dégradant le PLA identifiés à ce jour, sont limités aux *actinomycètes* du genre *Amycolatopsis* [155], [156] et une bactérie, *Bacillus brevis* [157]. Les premiers travaux sur les champignons dégradant le PLA ont été effectués en 1996 par Torres *et al.* [158] et ont démontré que, parmi 14 champignons testés, seulement deux, *Fusarium moniliforme* et *Penicillium roqueforti*, peuvent assimiler le DL-acide lactique et les oligomères racémiques partiellement solubles ($M_w \approx 1\,000$ g/mol) dérivés du P(L)LA. À ce jour, un champignon, le *Tritirachium album* ATCC 22563, est identifié comme un champignon dégradant le P(L)LA [159].

Les enzymes

Le rôle des enzymes est primordial puisque celles-ci catalysent les réactions chimiques se produisant dans les organismes vivants. Les enzymes sont des protéines (polypeptides de masse molaire élevée) résultant de la condensation d'acides aminés. Une chaîne peptidique est formée et se replie pour donner un édifice tridimensionnel spécifique pour chaque enzyme, dans lequel se trouve le site actif. Le substrat vient s'insérer dans le site actif (Figure 22) et est maintenu dans une certaine position par l'intermédiaire de liaisons non covalentes.

Pour les copolyesters de P(DL)LA, il a été mis en évidence une préférence de la *protéinase K* pour l'hydrolyse enzymatique des liaisons ester D-L, L-D et LL. Cette enzyme n'est, en revanche, pas capable de dégrader le P(D)LA [80]. La *lipase* peut hydrolyser les PLA de faible masse molaire mais n'hydrolyse pas le P(D)LA et le P(L)LA de haute masse molaire.

Les PHA dépolymérases extracellulaires sont divisées en deux groupes, scl-PHA dépolymérases et mcl-PHA dépolymérases suivant leurs substrats spécifiques. Jusqu'à maintenant, plus de 80 PHA dépolymérases ont été isolées et caractérisées à partir de nombreux microorganismes mais la plupart de ces enzymes sont des scl-PHA dépolymérases (attaquant les chaînes courtes). Même si plusieurs bactéries sont capables de décomposer des mcl-PHA [160], seul un nombre restreint de mcl-PHA dépolymérases a été isolé [161]–[163]. Kim *et al.* [164] ont listé les espèces connues dégradant les mcl-PHA et ont conclu que les principaux microorganismes présents dans le sol et dans la mer capables de dégrader les mcl-PHA appartiennent au genre *Pseudomonas* ou *Stenotrophomonas*. De plus, Mukai *et al.* [165], [166] ont travaillé sur la dégradation enzymatique des PHA par des organismes marins et ont mis en avant la notion de seuil. En effet, l'augmentation brutale de la concentration d'enzymes à la surface du film de PHA inhibe la dégradation.

b. L'environnement (température, pH...)

Parmi les paramètres influents sur la biodégradation, nous pouvons citer : la température [167], [168, p. 200], [169], l'humidité [168] ou encore le pH [132].

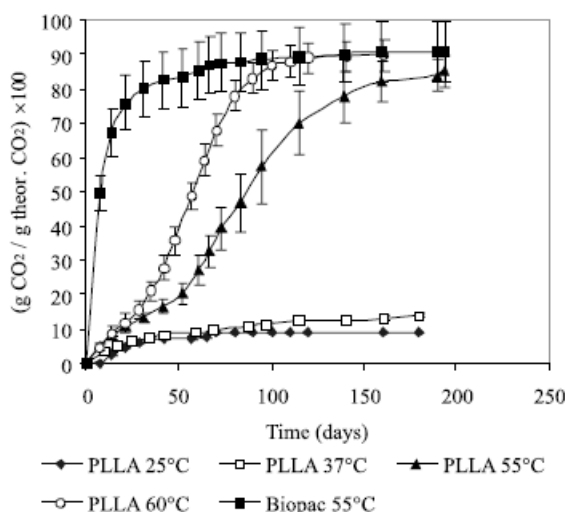


Figure 24 : biodégradation d'un PLA en fonction de la température [170].

Dans l'exemple représenté ci-dessus (Figure 24), le PLA ne se biodégrade pas avant une température seuil. À 25 ou 37°C, la biodégradation atteint seulement 10% après 180 jours d'incubation, contrairement à 55°C où la biodégradation a atteint les 80%. Comme toute enzyme, l'action de la protéinase K, spécifique au PLA, demande du temps et une certaine température.

c. Le substrat (structure du polymère...)

Sachant que les structures moléculaires doivent d'abord se dégrader au-delà d'un certain seuil (taille de chaîne), les propriétés intrinsèques initiales du matériau influencent fortement sa biodégradabilité [171], [172].

Effet de la composition chimique

Lors de la dégradation du poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV), une certaine sélectivité de la part des enzymes est observée. L'augmentation de la proportion d'unités HB favorise le taux de dégradation des copolymères PHBV en compost ou dans des conditions hydrolytiques [173]. En effet, de par leur caractère légèrement plus hydrophile [174], ces groupements activent l'activité enzymatique [175] comme par exemple par la formation de microorganismes sous forme de biofilms à la surface du polymère.

L'absorption d'eau dans les biopolymères, modulée par les groupements fonctionnels présents, augmente leur hydrophilie [126]. C'est donc un processus important dans le mécanisme de bio-assimilation [118].

Effet de la morphologie

Les polymères possèdent généralement des unités répétitives. Cette régularité permet d'augmenter le taux de cristallinité et de densifier le réseau macromoléculaire, rendant les groupes hydrolysables moins accessibles pour les enzymes. Cependant, il a été prouvé que les polymères avec de longues unités répétitives sont plus facilement hydrolysables par les enzymes car ils disposent davantage de phases amorphes [176]. La dégradation chimio-sélective des polymères semi-cristallins présentent régulièrement une augmentation du taux de cristallinité dénotant de la dégradation privilégiée de la phase amorphe [173]. De plus, la taille, la forme et le nombre de cristallites ont un effet accélérateur sur la mobilité des chaînes des régions amorphes et affectent donc la vitesse de dégradation.

Effet sur la masse molaire

L'évolution de la masse molaire est fonction du type d'enzymes présents. En effet, la biodégradation du polymère par des exo-enzymes affecte plus la masse molaire que celle engendrée par des endo-enzymes. De plus, les polymères restent relativement peu sensibles aux attaques microbiennes lorsque leur masse molaire est élevée [175]. Il existe donc une notion de seuil régissant les cinétiques de dégradation et donc les durées de vie des biopolymères.

Après avoir présenté les principaux facteurs influençant la cinétique de biodégradation, il convient maintenant d'étudier les différentes techniques permettant d'évaluer la biodégradation.

4. Évaluation de la biodégradation

a. Différentes méthodes

Il existe de nombreuses méthodes d'évaluation de la biodégradation allant de la simple estimation par perte de masse, à l'analyse d'image, en passant par l'estimation par analyse respirométrique utilisée dans ce manuscrit. Le dernier stade de la biodégradation, dénommé bio-assimilation se traduit « in fine » en milieu aérobie par une consommation d'O₂ et un rejet de CO₂ et en milieu anaérobie par un rejet de CH₄. Ces absorptions et ces rejets sont directement proportionnels à la quantité de nutriments carbonés mis à la disposition des microorganismes qui les bio-assimileront. Connaissant la dose initiale de nutriments carbonés mis à la disposition des microorganismes, il suffira de mesurer précisément la quantité de CO₂

(ou de CH₄) émis ou d'O₂ absorbé pour en déduire les taux de biodégradation. Cette méthode sera précisément décrite dans le chapitre 2.

b. Les normes

Les tests de biodégradabilité et d'écotoxicité sont pour la plupart régis par les systèmes normatifs. Qu'elles soient émises au niveau international (ISO), européen (EN), américain (ASTM) ou encore national (NF), les différentes normes ont pour objectif d'assurer une certaine homogénéité des procédures de travail et ainsi des résultats obtenus. Les plus connues et les plus utilisées sont exposés dans le tableau ci-dessous :

<i>Normes</i>	<i>Titres</i>
ISO/DIS 14 853	Determination of the ultimate anaerobic biodegradability of plastic materials in an aqueous system - Method by measurement of biogas production
ISO/DIS 15 985	Plastics - Determination of the ultimate anaerobic biodegradability and disintegration under high-solids anaerobic-digestion conditions - Method by analysis of released biogas
ASTM D 5511-94	Standard test method for determining anaerobic biodegradation of plastic material under high solid anaerobic digestion conditions
ISO/DIS 17 556.2	Plastics - Determination of the ultimate aerobic biodegradability in soil by measuring the oxygen demand in a respirometer or amount of carbon dioxide evolved
NF U52-001	Matériaux biodégradables pour l'agriculture et l'horticulture Produits de paillage - Exigences et méthode d'essai
NF EN - 13 432	Emballages - Exigences relatives aux emballages valorisables par compostage et biodégradation Programme d'essai et critères d'évaluation de l'acceptation finale des emballages
ASTM D 6691-09	Determining aerobic biodegradation of plastic materials in the marine environment by a defined microbial consortium or natural seawater inoculum
ASTM D 7081-05	Standard specification for non-floating biodegradation plastics in marine environment
ISO/CD 18830	Determination of aerobic biodegradation of non-floating plastics materials in seawater sediment interface - Method by measuring the oxygen demand in a closed respirometer

Tableau 7: Tableau récapitulatif des normes concernant la biodégradation des plastiques.

Cette partie a mis en avant les mécanismes de biodégradation des biopolymères, les facteurs clés influençant la cinétique mais aussi les différentes méthodes et les normes actuellement en vigueur. Les tests de vieillissement hydrolytique et les tests de biodégradation permettent ainsi d'obtenir les données nécessaires pour prédire la durée de vie des biopolymères en

milieu marin. La partie suivante expose les outils nécessaires pour réaliser cette prédiction : deux approches seront exposées.

V. Estimation de la durée de vie des (bio)polymères

Dans un contexte de réduction des déchets océaniques, la détermination de la durée de vie des biopolymères en milieu aqueux est essentielle si l'on souhaite proposer des alternatives aux polymères traditionnels utilisés dans l'emballage. Rappelons que, actuellement, la durée d'utilisation d'un emballage est bien plus courte que sa durée de vie notamment lorsqu'il est considéré comme un déchet océanique (> 100 ans). Prédire la durée de vie, grâce à l'identification des mécanismes d'endommagement et de dégradation, c'est aussi permettre d'adapter le choix du matériau en fonction de sa durée d'utilisation. Cela permet également d'optimiser l'impact environnemental. Pour cela, une approche multi-échelle de la compréhension des mécanismes de dégradation doit être employée (Figure 25).

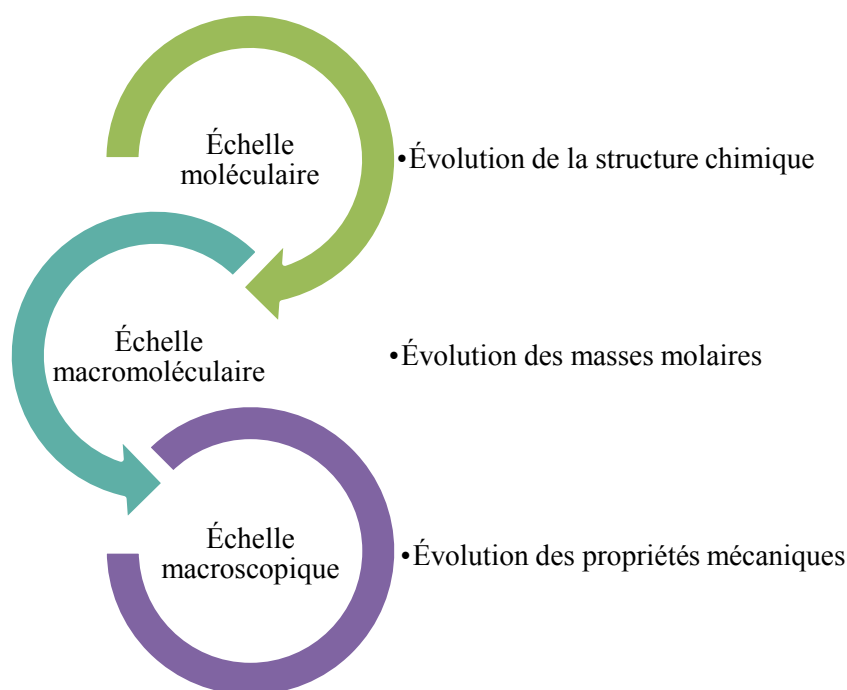


Figure 25 : différentes échelles de caractérisation.

Les temps de vieillissement pour permettre la prédiction sont souvent très longs, il convient donc de mener des essais accélérés dont la validité sera discutée ultérieurement. Ces essais doivent accélérer les mécanismes de dégradation et doivent reproduire les mêmes mécanismes que ceux mis en jeu en l'absence d'accélération, *i.e.* en conditions réelles d'utilisation. L'accélération du vieillissement repose toujours sur l'exposition du matériau à des conditions

rendues plus sévères que les conditions de fonctionnement. Le facteur d'accélération le plus utilisé est la température, bien que d'autres facteurs soient aussi employés suivant l'application visée (humidité, UV, contrainte...).

La prédiction est alors basée sur un modèle cinétique et/ou sur l'exploitation du principe d'équivalence des effets du temps et de la température pour corréliser aux valeurs de vieillissement en conditions réelles.

1. Prédiction de la durée de vie

a. Choix de l'indicateur de dégradation

Les grandeurs microscopiques telles que les réactions chimiques (comme l'hydrolyse) ont l'avantage d'être locales et représentatives de la physique des phénomènes de vieillissement. Les grandeurs mécaniques macroscopiques, identifiées durant des essais de caractérisation standards (module d'Young, contrainte et déformation à la rupture), sont plus faciles à utiliser. Ainsi, on trouve une multitude d'indicateurs de dégradation dans la littérature, selon l'application visée : l'élongation à rupture [177], [178], la contrainte à rupture [179], [180], l'énergie à rupture [181], la densité [182] ou encore la durée de vie en fatigue [177]. Toutefois, les grandeurs macroscopiques ne prennent pas en compte les gradients de propriétés quand ils existent et ne correspondent pas tout le temps aux données locales homogénéisées. Des techniques de caractérisation locale comme la micro-dureté permettent d'intégrer ces informations en réalisant un profil de dureté dans l'épaisseur de l'échantillon [183]. Dans ce manuscrit, des tests de nanoindentation ont été réalisés sur des échantillons vieillis dans l'eau dans le but de mettre en évidence la présence d'une dégradation hétérogène.

b. Principe d'équivalence temps/température

Ce principe empirique postule qu'une dégradation donnée peut être obtenue plus rapidement par une augmentation de la température d'essai. Ainsi, à partir d'une série de mesures obtenues pour des durées limitées à différentes températures, il est possible d'obtenir par glissements successifs des courbes établies aux différentes températures une courbe maîtresse associée à la température de référence choisie. Les facteurs de glissements sont appelés facteurs multiplicatifs et notés a_T . Par exemple, la loi d'Arrhénius permet d'écrire :

$$a_T = \exp \left[-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right] \quad (7)$$

où E_a est l'énergie d'activation et représente la quantité d'énergie à fournir pour initier le processus de dégradation.

La loi d'Arrhénius est très utilisée dans le domaine du vieillissement pour prédire la durée de vie des matériaux en raison de sa simplicité d'utilisation. Les hypothèses fondamentales de l'approche sont toutefois nombreuses :

- le vieillissement est accéléré uniquement par la température ;
- on considère que dans une gamme de températures qu'il convient de déterminer, vieillissement accéléré et vieillissement naturel conduisent à des états microstructuraux identiques ;
- il existe un seul processus de dégradation caractérisé par une énergie d'activation ;
- E_a est constante dans la gamme de température étudiée.

L'approche d'Arrhénius prévoit donc que les courbes obtenues aux différentes températures ont toutes la même forme quand les données sont tracées en fonction du logarithme du temps (Figure 26a). Il est ainsi possible de superposer toutes les courbes en définissant les facteurs multiplicatifs a_T introduits dans l'équation 9 de telle sorte que toutes les courbes se superposent à la courbe de référence (Figure 26b). Par convention, le facteur a_T pour la température de référence est fixé à 1.

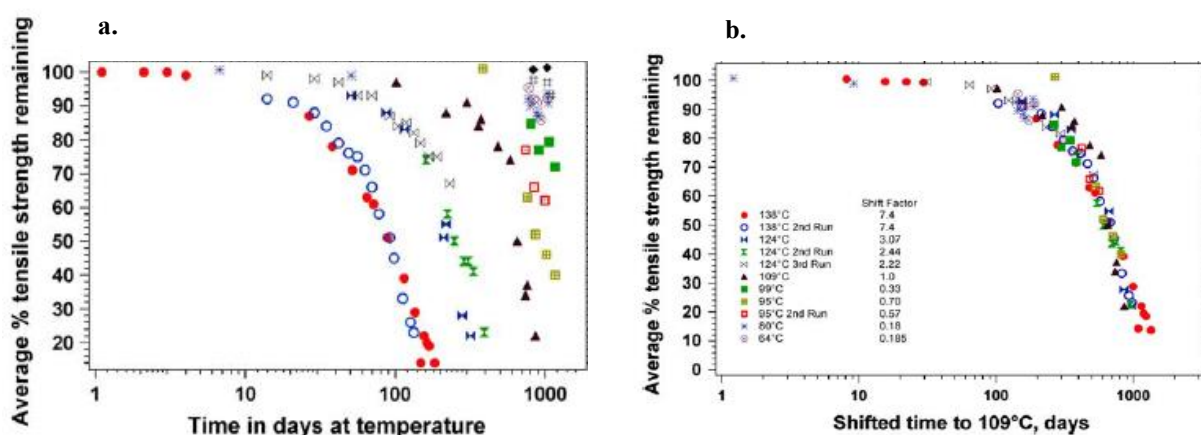


Figure 26 : Évolution de la contrainte à la rupture normalisée d'un polyamide vieilli à différentes températures (a) et construction de la courbe maîtresse (b) [179].

Si l'approche d'Arrhénius s'applique, le tracé du logarithme des facteurs a_T ainsi identifiés en fonction de l'inverse de la température donne une droite dont la pente est directement reliée à l'énergie d'activation E_a , seul paramètre de l'approche (Figure 27).

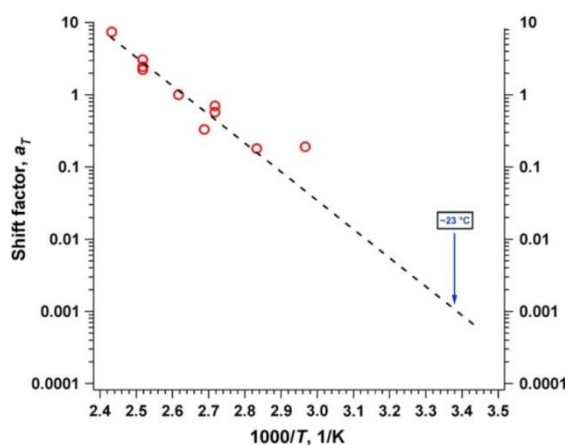


Figure 27 : Identification de l'énergie d'activation et extrapolation aux températures d'utilisation [179].

On extrapole ensuite cette courbe afin d'identifier le facteur multiplicatif associé à la température réelle d'utilisation (Figure 27). Il devient alors possible d'évaluer l'évolution du paramètre suivi dans une échelle de temps adaptée aux conditions réelles d'utilisation.

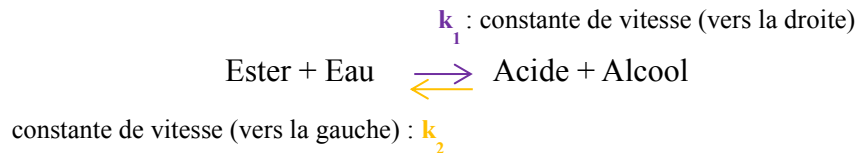
Dans le cas idéal, la vérification de la prédiction est possible si les échantillons vieillis en service sont disponibles. Le Saux *et al.* [184] ont étudié la validité de la prédiction de la durée de vie en utilisant un élastomère vieilli pendant 23 ans dans les conditions naturelles (milieu marin) et ont mis en avant les limites de cette approche. L'évolution de la déformation à la rupture peut être prédite. Cependant, pour certains indicateurs tels que le module d'Young et la contrainte à la rupture, l'extrapolation ne s'applique pas en raison d'un profil de dégradation dans l'échantillon.

Une des hypothèses fondamentales de cette approche est que les changements microstructuraux doivent être identiques. Généralement, les résultats obtenus indiquent que la microstructure du polymère est dépendante de la température d'exposition [185]. Celina *et al* [186] ont utilisé un certain nombre d'études concernant la dégradation de polyuréthane ou de polypropylène, et mis en avant des cas où l'approche arrhénienne ne fonctionne pas, avec une énergie d'activation non constante dans la gamme de température utilisée.

Dans la littérature, cette approche n'est quasiment pas appliquée aux biopolymères tels que le PLA ou les PHA. Dans ce manuscrit, nous utiliserons dans un premier temps cette approche de prédiction.

2. Approche cinétique

Il existe une autre approche mécanistique basée sur la cinétique des coupures de chaînes [187], [188]. En effet, chaque hydrolyse entraîne une coupure de chaînes selon réaction suivante :



On notera k_1 la constante de vitesse. Dans le but de simplifier les calculs, l'hydrolyse est non réversible, k_2 est donc négligeable. La vitesse de coupure de chaîne s'écrit alors :

$$ds/dt = k_1 \cdot [\text{eau}] \cdot [\text{ester}] = k_1 \cdot [\text{eau}] \cdot ([\text{ester}]_0 - s) \quad (8)$$

avec

$[\text{eau}]$	concentration en eau dans le polymère
$[\text{ester}]$	valeur au temps t de la concentration en groupement ester
$[\text{ester}]_0$	valeur initiale de la concentration en groupement ester
s	nombre de coupure de chaînes

Expérimentalement, s est donnée par l'équation suivante :

$$s = n_t = \frac{1}{\bar{M}_{n_t}} - \frac{1}{\bar{M}_{n_0}} \quad (9)$$

avec

\bar{M}_{n_t}	Masse molaire moyenne en nombre au temps t
\bar{M}_{n_0}	Masse molaire moyenne en nombre initiale

et la concentration initiale de groupement ester qui est égale à la densité divisée par la masse molaire du polyester. Il y a également la nécessité de connaître la concentration en eau. Si l'échantillon est un film, la vitesse de diffusion est largement plus rapide que la vitesse de réaction, ainsi la concentration d'eau dans l'échantillon est donc égale à la masse à saturation. Par contre, si l'échantillon est volumineux, la concentration en eau va varier selon l'épaisseur [100]. Grâce à des mesures d'adsorption de vapeur d'eau (DVS), il est alors possible de connaître la concentration d'eau $[\text{eau}]$ par calcul inverse via la loi de Fick. En effet, cette technique (décrite dans le chapitre 2) permet d'obtenir les coefficients de diffusion D .

En considérant l'équation 10, l'intégration conduit alors à :

$$\frac{s}{\rho} = [\text{ester}]_0 \cdot [1 - \exp(-k_1[\text{eau}]t)] \quad (10)$$

Suite au vieillissement accéléré, la masse molaire diminue jusqu'à une valeur critique à partir de laquelle les propriétés mécaniques diminuent fortement entraînant la fragmentation du matériau. Cette fragilisation se produit à faible taux de conversion ($s \ll [\text{ester}]_0$), on peut alors écrire :

$$s = k_1 \cdot [\text{eau}] \cdot [\text{ester}]_0 \cdot t \quad (11)$$

Considérons maintenant le cas des polymères linéaires, tels que les polyesters du type PLA ou PHA, on a :

$$\frac{s}{\rho} = \frac{1}{\bar{M}_{n_t}} - \frac{1}{\bar{M}_{n_0}} \quad (12)$$

avec \bar{M}_{n_t} et \bar{M}_{n_0} masse molaire en nombre à t et à t=0
 ρ masse volumique (kg.l⁻¹)

Et que le nombre de coupures de chaînes à la fragilisation (c_F) par chaîne moyenne en nombre initiale est :

$$c_F = \frac{s}{\rho} \cdot \bar{M}_{n_0} = \frac{\bar{M}_{n_0}}{M_c} - 1 \quad (13)$$

avec M_c masse molaire critique à la fragilisation

On peut alors déduire la durée de vie t_F du polymère en appliquant un critère de fin de vie $\bar{M}_n = M_c$. La durée de vie dépendra alors de 3 termes principaux [188]:

$$t_F = \frac{1}{k_1} \frac{1}{[\text{eau}]} \frac{c_F}{DP_0 f} \quad (14)$$

avec k_1 constante de vitesse d'hydrolyse
 $[\text{eau}]$ concentration en eau
 DP_0 degré de polymérisation moyen en nombre initial
 f nombre de groupement hydrolysable par unité constitutive répétitive (UCR)

Dans ce manuscrit, ces deux approches seront présentées au chapitre 5. Les estimations des durées de vie du PLA et du PHBV obtenues pour des températures correspondantes au milieu marin seront ensuite comparées puis critiquées.

Chapitre 2 :

Matériaux et Méthodes expérimentales

I. Introduction

Ce chapitre est consacré à la présentation des matériaux et des méthodes utilisés dans le cadre de mes travaux de thèse. Dans un premier temps, les caractéristiques physico-chimiques du PLA et du PHBV sont exposées. Les conditions de mise en œuvre ainsi que les techniques expérimentales sont également présentées par la suite. Enfin, les conditions de vieillissement en immersion et les tests de biodégradation sont décrits.

II. Présentation des matériaux

1. Le polylactide (PLA)

Le polylactide (PLA), produit par NatureWorks LLC (États-Unis) sous la marque Ingeo®, est fourni par la société NaturePlast (France). Le grade employé dans cette étude est le PLA 7001D, spécialement conçu pour les machines de moulage par injection soufflage, pour la fabrication de bouteilles par exemple. Les principales caractéristiques de ce polymère sont rapportées dans le Tableau 8 :

Caractéristiques	Valeurs
Densité	1,24
Indice de fluidité (g/10 min) : [210°C, 2.16 kg]	6
Température de fusion (°C)	145-160
Température de transition vitreuse (°C)	55-60
Taux de cristallinité (%)	1,5
Masse molaire moyenne en nombre (g.mol ⁻¹)	75 000

Tableau 8 : Caractéristiques physico-chimiques du PLA 7001D [189], [190].

Ce grade contient une quantité d'énantiomère D d'environ 4,4% [190] d'où une faible cristallinité.

2. Le poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV)

Le PHBV utilisé est le grade Y1000P produit par Tianan Biologic Material (Chine) sous le nom commercial Enmat®. Ce grade est l'un des seuls produits disponible en grande quantité à l'heure actuelle. Le polymère se présente sous forme de granulés de couleur brune et renferme des additifs tels que des stabilisants thermiques et des agents nucléants [113], [191], [192]. Le PHBV Y1000P contient 8 % en mol d'unité hydroxyvalérate (HV). Les principales caractéristiques de ce polymère sont données dans le Tableau 9.

Caractéristiques	Valeurs
Densité	1,25
Indice de fluidité (g/10 min) [190°C, 2.16 kg]	15-30
Température de fusion (°C)	165-170
Température de transition vitreuse (°C)	5
Taux de cristallinité (%)	60
Masse molaire moyenne en poids (g.mol ⁻¹)	340 000
Indice de polymolécularité	2,5

Tableau 9 : Caractéristiques physiques du PHBV Y1000P [113].

III. Procédés de mise en œuvre

Dans cette étude, les échantillons étudiés se trouvent sous la forme d'éprouvette de traction obtenue après injection des granulés ou bien sous la forme de films obtenus par extrusion puis calandrage. Avant chaque mise en œuvre, les granulés sont placés à l'étuve pendant 24h à 65°C, pour éviter une dégradation précoce.

1. Préparation des éprouvettes par moulage par injection

La presse à injecter utilisée est de type Battenfeld HM 80/120 et possède une force de fermeture de 80 tonnes. Les éprouvettes, de type « haltère » sont injectées aux dimensions normalisées (ISO 527), soit 200 x 10 x 4 mm³.

Les paramètres utilisés pour injecter les éprouvettes en PLA et PHA sont présentés dans le Tableau 10.

Paramètres d'injection	PLA	PHBV
Vitesse d'injection ($\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)	600	500
Température fourreau ($^{\circ}\text{C}$)	190 / 190 / 190 / 190	160 / 165 / 170 / 170
Pression de maintien (bars)	1800	1500
Temps de refroidissement (s)	20	20
Temps de cycle (s)	23	23
Température moule ($^{\circ}\text{C}$)	40	60

Tableau 10 : Paramètres d'injection utilisés

2. Préparation des films par extrusion/calendrage

Les paramètres utilisés pour l'élaboration des films par extrusion et calendrage sont rassemblées dans le Tableau 11.

Paramètres d'extrusion	PLA	PHBV
Température fourreau ($^{\circ}\text{C}$)	165 / 180 / 180 / 180	155 / 180 / 180 / 170
Température filière ($^{\circ}\text{C}$)	180	170
Vitesse de la vis (tr/min)	50	40
Paramètres de calendrage		
Température rouleau ($^{\circ}\text{C}$)	40	60
Vitesse rouleau (tr/min)	0,4	0,25

Tableau 11: Paramètres d'extrusion et de calendrage utilisés.

IV. Méthodes expérimentales

Le descriptif des méthodes expérimentales utilisées est très important pour la compréhension des phénomènes de vieillissement. Dans un premier temps, les différentes conditions de vieillissement en immersion seront décrites. Les techniques de caractérisation, après

immersion des échantillons, seront également présentées. Enfin, la description précise de la mise en place des tests de biodégradation est exposée suivant le type d'inoculum choisi ainsi que la méthode pour déterminer le taux de biodégradation.

1. Conditions de vieillissement

a. Vieillissement naturel

Avec l'aide de la Sellor (Société anonyme d'économie mixte de gestion des ports de plaisances et des équipements publics de Loisirs du pays de Lorient), les échantillons ont été immergés dans le port de Kernevel situé dans la rade de Lorient (Figure 28).



Figure 28 : Localisation des filets dans la rade de Lorient.



Figure 29 : Lanternes japonaises.

Les échantillons sont introduits dans des lanternes japonaises (Figure 29). L'ensemble a été placé sous les pontons du port de plaisance le 15 mars 2012.

Les paramètres physico-chimiques de l'eau de mer ont été suivis tous les mois depuis le début de l'étude en mars 2012 (Tableau 12). Un enregistreur de température a aussi été introduit dans les filets. Dans la rade de Lorient, la température de l'eau varie entre 9 et 20°C. Le pH varie également et est généralement compris entre 7,7 et 8,2. Les données concernant la salinité et les valeurs d'oxygène dissous sont comprises dans la moyenne des données rencontrées dans la littérature.

	Température ^a (°C)	pH ^a	Salinité ^b (ppm)	Oxygène ^b (mg/mL)
mars-12	10,9 ± 0,6	8,2	34,8	6,5
Avril	11,3 ± 0,3	7,9	34,6	7,4
Mai	13,5 ± 1,0	8,1	35	6,2
Juin	15,0 ± 0,1	8	34,9	6,7
Juillet	18,4 ± 1,0	8	34,2	6,2
Août	19,8 ± 0,8	8	34,7	6,3
Sept	17,2 ± 0,2	8	34,7	5,3
Oct	15,4 ± 1,0	8,5	35,3	5,6
Nov	12,0 ± 0,6	7,9	35,5	5,7
Déc	10,5 ± 0,8	8,1	34,7	6
Janvier	9,0 ± 1,0	7,9	33,5	6,3
Février	8,9 ± 0,9	8,1	33	6,6
mars-13	8,6 ± 0,9	8,1	34,5	6,8
Avril	11,7 ± 0,5	8	33,1	6,9
Mai	12,8 ± 0,7	8,1	33,5	6,7
Juin	15,7 ± 0,9	8,2	35	6,5
Juillet	19,1 ± 1,8	7,9	34,9	6,3
Août	19,5 ± 0,8	7,9	35,4	6,0
Sept	16,9 ± 1,0	7,7	35,4	5,5
Oct	16,7 ± 0,9	7,75	35,5	5,6
Nov	14,7 ± 0,4	7,8	34,9	5,5
Déc	9,7 ± 0,5	7,9	33,5	6,1
Janvier	9,3 ± 0,1	7,9	33	6,3
Février	8,9 ± 0,7	8,0	34,1	6,5
mars-14	10,1 ± 0,8	8,1	35,3	6,5
Avril	12,1 ± 0,6	8,1	35	7,0

^a données personnelles^b données de la bouée Marel de l'IFREMER [193]**Tableau 12 :** Paramètres hydro-chimiques de l'eau de mer pendant l'étude.**b. Vieillissement accéléré**

Les échantillons ont été immergés dans des cuves d'eau de mer ou d'eau distillée à différentes températures et les différents protocoles de vieillissement sont présentés ci-dessous.

i. En eau de mer

Comme nous l'avons évoqué précédemment, le vieillissement accéléré doit respecter certains critères afin de garantir la représentativité des résultats. Ainsi, pour se rapprocher au maximum des conditions de vieillissement naturel, les différents échantillons sont immergés

dans des cuves d'eau de mer naturelle à différentes température (4, 25 et 40°C), représentées sur la Figure 30:



Figure 30: Cuves de vieillissement à l'IFREMER [101].

Cette eau de mer, directement prélevée dans la rade de Brest, est filtrée et continuellement renouvelée. La température de 4°C correspond à la température des fonds marins et généralement utilisée pour caractériser la durabilité des structures sous-marines. La température de 25°C est la température de la surface de l'eau et la température de 40°C a été retenue comme la température maximale dans cette étude. En effet, Le Duigou *et al.* [110] ont réalisé des essais de vieillissement accéléré à 60°C sur un PLLA et les résultats ont montré une dégradation très rapide avec un blanchiment observé après seulement quelques heures d'immersion et l'apparition de fissures après plusieurs jours

ii. En eau distillée

L'eau de mer est un système complexe composé de sels minéraux et d'une multitude de microorganismes, constituant la faune et la flore marine. Dans le but de découpler les phénomènes biologiques et chimiques, les échantillons ont aussi été placés au laboratoire dans des cuves d'eau distillée à différentes températures (Figure 31). Un bactéricide, de type Bactynil Algicide (référence Fisher Scientific : E 18324), est également ajouté pour empêcher la prolifération bactérienne.



Figure 31 : Cuve de vieillissement en eau distillée à 25°C

Les températures étudiées sont les suivantes : 25, 30, 40 et 50°C. L'eau distillée est renouvelée toutes les semaines afin d'éviter une acidification du milieu qui pourrait accélérer la dégradation.

2. Techniques de caractérisation

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés au suivi gravimétrique des échantillons : le suivi de l'absorption d'eau et la perte de masse ont été réalisés par pesée manuelle et des mesures de sorption de vapeur d'eau ont été effectuées par DVS (Dynamical Vapour Sorption). Les évolutions des caractéristiques morphologiques, thermiques et physico-chimiques ont également été étudiées par les tests suivants: test de rugosité, microscopie électronique à balayage (MEB), calorimétrie différentielle à balayage (DSC), analyse thermogravimétrique (ATG), chromatographie d'exclusion stérique (SEC) et diffraction des rayons X (DRX). Des tests de traction uniaxiale, de nanoindentation et de fissuration ont permis de suivre l'évolution des propriétés mécaniques

a. Suivi gravimétrique

i. Absorption d'eau

Après chaque prélèvement, les échantillons immergés sont lavés plusieurs fois à l'eau distillée, essuyés de façon à retirer l'eau présente en surface et pesés à température ambiante (23°C et une humidité relative de 50%) sur une balance Sartorius BP 210 S, avec une précision de 0,1 mg. Le pourcentage de gain à chaque instant t , M_t , suite à l'absorption d'eau est déterminé par l'équation suivante :

$$M_t(\%) = \frac{W_t - W_0}{W_t} \times 100 \quad (1)$$

où W_0 et W_t désignent, respectivement, la masse initiale de l'éprouvette avant immersion et la masse de l'éprouvette après immersion au temps t . Afin d'assurer la fiabilité des mesures, les pesées sont effectuées sur 5 éprouvettes. L'absorption d'eau maximale absorbée par l'échantillon, M_∞ , est alors déterminée à partir de la moyenne de plusieurs mesures consécutives qui montrent très peu de variation de masse, lorsque le palier est atteint. Selon la loi de Fick, le gain de masse résultant de l'absorption d'eau peut être modélisé en fonction de deux paramètres, le coefficient de diffusion D et la teneur en eau maximale M_∞ . Si cette loi est applicable, l'exploitation des pentes de chacune des courbes nous permet alors de déterminer les coefficients de diffusion pour chaque température étudiée.

ii. Gravimétrie d'absorption de vapeur d'eau (DVS)

Dans certains cas, une compétition est observée entre la diffusion et la dégradation. Le plateau à saturation ne se stabilise quasiment pas et l'absorption d'eau continue progressivement d'augmenter. Les tests de gravimétrie par absorption de vapeur d'eau (DVS) ont donc été réalisés sur des échantillons plus fins pour étudier seulement la diffusion. La quantité maximale d'eau absorbée M_∞ est obtenue ainsi que les coefficients de diffusion.

La gravimétrie d'adsorption de vapeur d'eau (ou DVS pour Dynamic Vapour Sorption) est une méthode d'analyse qui permet de mesurer la variation de masse (résolution de 0,1 μg) d'un échantillon, consécutive à l'adsorption ou à la désorption de vapeur d'eau pour une température contrôlée. Les mesures de sorption de vapeur d'eau ont été réalisées sur un dispositif de type DVS 5000 commercialisée par la société TA instruments. L'appareil est composé d'une microbalance placée dans une enceinte thermorégulée. Deux nacelles sont raccordées à la balance via un fil en platine, l'une accueillant l'échantillon et l'autre la référence (vide). Lors de la mesure, les deux compartiments sont balayés par un flux de gaz constitué d'un mélange de gaz sec (diazote) et de gaz (diazote) saturé en vapeur d'eau. L'humidité relative générée est contrôlée à l'aide de débitmètres massiques avec une précision de $\pm 1,5\%$.

Après calibration de la balance, un échantillon d'environ 15 mg est placé dans la nacelle de mesure. Préalablement à la mesure, l'échantillon subit une étape de conditionnement consistant à imposer une rampe de température associée à un balayage d'azote sec. Cette étape permet d'assécher l'échantillon ainsi que la balance. Après ce conditionnement, la

masse de l'échantillon est enregistrée comme étant la masse sèche M_0 . Une séquence programmée d'activité en vapeur d'eau allant de 0,1 à 0,9 est ensuite imposée à l'échantillon. Chaque palier d'activité entraîne une variation de masse qui est suivie en fonction du temps $M(t)$ jusqu'à l'établissement d'un régime d'équilibre. La valeur du gain de masse à l'équilibre M_{eq} (Figure 32-a) est alors enregistrée ce qui permet la construction d'une isotherme de sorption (Figure 32-b) puis l'interprétation physique des mécanismes mis en jeu. Comme les mesures de sorption à l'eau liquide, l'analyse du régime transitoire permet d'accéder aux coefficients de diffusion.

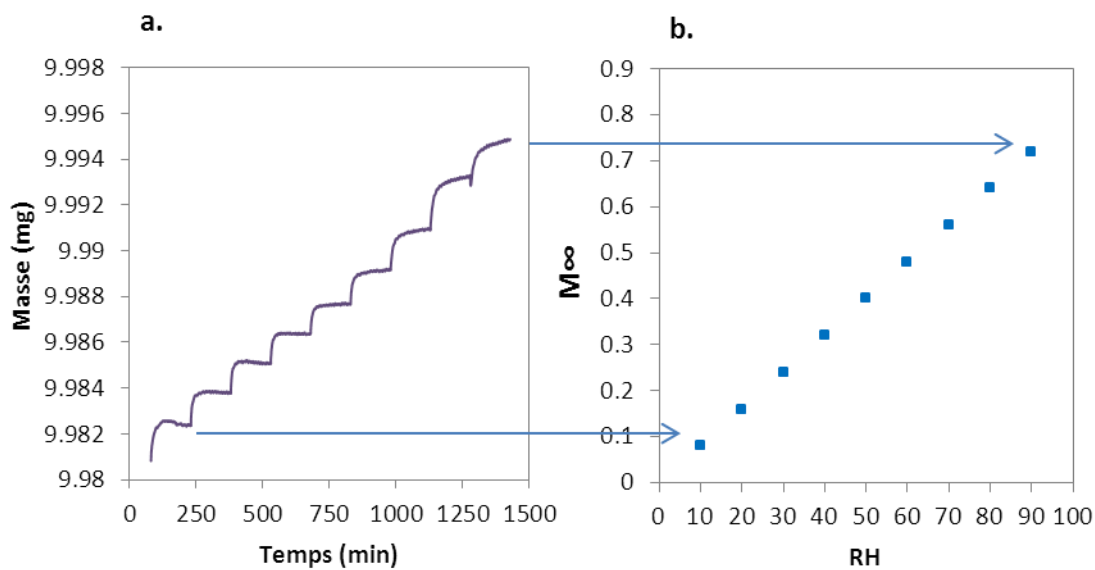


Figure 32 : Courbes obtenues au cours d'une mesure de sorption à la vapeur d'eau à 25°C : cinétique de sorption (a) et isotherme de sorption (b) obtenue à partir de la masse d'eau absorbée à chaque palier.

Une des particularités de cette technique est que, pour une température choisie, le coefficient de diffusion est constant selon la valeur de l'humidité relative. L'utilisation de la loi de Henry nous permet de retrouver la valeur de M_{∞} pour une RH de 100%, autrement dit en immersion :

$$[H_2O]_{sat} = S \times P_{partielle} \quad (2)$$

Avec S Constante de Henry qui dépend de la nature du gaz, du liquide et de la température (MPa ou bars)

$P_{partielle}$ Pression partielle = RH / 100 (atm ou bars) (égale à 1 pour une immersion en eau distillée et 0,97 pour une immersion en eau de mer)

iii. Perte de masse

Le suivi de la perte de masse est une méthode très utilisée pour suivre la dégradation des biopolymères. De la même façon que pour déterminer la quantité d'eau absorbée, les échantillons sont pesés après chaque prélèvement et le pourcentage de perte, à chaque instant t , WL_t , est déterminé après séchage des échantillons grâce à l'équation suivante :

$$WL_t(\%) = \frac{W_0 - W_d}{W_0} \times 100 \quad (3)$$

où W_0 et W_d , indiquent, respectivement la masse initiale des échantillons avant immersion et la masse de l'échantillon sec (après immersion). Le séchage des éprouvettes est réalisé au laboratoire dans des conditions contrôlées (23°C et 50% RH). La valeur retenue est celle où la masse n'évolue plus dans le temps.

b. Caractérisation morphologique

i. Test de rugosité

Des tests de rugosité ont aussi été réalisés sur la surface des éprouvettes à l'aide d'un appareil portatif de type TR100 Surface Roughness Tester commercialisé par la société Micron France. La rugosité est le résultat de la modification micro-géométrique d'une surface, ce qui conduit à l'apparition d'aspérités appelées "Pics" et de cavités appelées "Creux". La rugosité R_a correspond donc à la moyenne des valeurs absolues des écarts entre le profil et une ligne moyenne de ce profil (Figure 33).

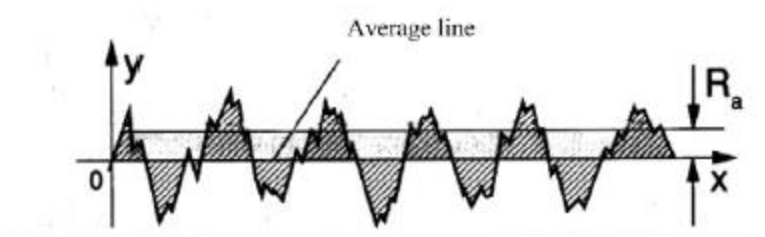


Figure 33 : Principe d'un rugosimètre [194].

ii. Microscopie électronique à balayage (MEB)

L'appareil utilisé est un microscope électronique à balayage de modèle Joël JSM-6031. La surface de l'échantillon ainsi que la tranche sont analysées avant vieillissement puis après chaque prélèvement. Les fractures des échantillons sont effectuées dans l'azote liquide et les

échantillons sont préalablement métallisés par une couche mince d'or à l'aide d'un pulvérisateur.

c. Propriétés thermiques et physico-chimiques

i. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un appareil de marque METTLER de type DSC 822 sous un flux d'azote suivant la méthode suivante :

- Premier chauffage : de 0 à 200 °C à 10°C/min,
- Palier à 200°C pendant 3 minutes,
- Refroidissement : de 200 à 0°C à 10°C/min,
- Palier à 0°C pendant 3 minutes,
- Deuxième chauffage : de 0 à 200°C à 10°C/min.

Les échantillons ont une masse moyenne d'environ 10 mg et sont placés dans des creusets en aluminium. La zone de prélèvement est un fragment représentant la globalité de l'échantillon. Les courbes obtenues sont traitées avec le logiciel *STARe software*. Cette technique permet également de déterminer la cristallinité des échantillons (Eq. 4).

$$\chi_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{100\%}} \quad (4)$$

avec ΔH_m l'enthalpie de fusion (J/g) calculée à partir du pic de fusion et $\Delta H_{100\%}$ l'enthalpie de fusion pour un polymère complètement cristallin. Dans ce manuscrit, les valeurs de $\Delta H_{100\%}$ retenues sont les suivantes : 93,1 J/g pour le PLA [195] et 146 J/g pour le PHBV [196]. Cette dernière, mis en avant par Barham *et al.* pour un PHB, peut être considérée comme une bonne approximation pour un PHBV 100% cristallin à condition que le pourcentage d'unité d'hydroxyvalérate soit faible [197]. Dans certains cas, comme par exemple lors d'une hydrolyse [126], une cristallisation froide est observée. Il est alors nécessaire d'intégrer cette enthalpie (ΔH_{cc}) dans le calcul de la cristallinité de la façon suivante :

$$\chi_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\Delta H_{100\%}} \quad (5)$$

ii. Chromatographie d'exclusion stérique (SEC)

La chromatographie d'exclusion stérique a été utilisée pour déterminer l'évolution de la masse molaire moyenne en nombre (\bar{M}_n) et en poids (\bar{M}_w) et les mesures ont été effectuées à l'ENSCR (École Nationale Supérieure de Chimie de Rennes). La zone de prélèvement

représente également la globalité de l'échantillon. L'appareil est équipé d'un ensemble de trois colonnes: deux ResiPores et une PL gel Mixte C (Polymer Labs.). Le système de détection est composé d'un réfractomètre et d'un détecteur UV. Le chloroforme a été utilisé comme solvant à un débit de 0,8 mL/min. Les calculs sont basés sur des courbes obtenues à partir des étalons de polystyrène allant de 200 g.mol⁻¹ à 6 x 10⁶ g.mol⁻¹. L'indice de polymolécularité (IP) a été calculé selon le rapport (\bar{M}_w/\bar{M}_n). De plus, le nombre moyen aléatoire de coupures de chaînes par unité de masse (n_t) est calculé selon l'équation suivante [106]:

$$n_t = \frac{1}{\bar{M}_{n_t}} - \frac{1}{\bar{M}_{n_0}} \quad (6)$$

dans laquelle n_t représente le nombre de scission de chaîne, \bar{M}_{n_0} et \bar{M}_{n_t} représentent la masse molaire moyenne en nombre du polymère non vieilli (à $t=0$) et la masse molaire moyenne en nombre au temps t (après vieillissement), respectivement.

Une analyse complémentaire a également été effectuée, il s'agit du dosage d'acide. En effet, à chaque coupure de chaîne provoquée par l'hydrolyse des liaisons esters, un groupement acide est formé. Le polymère étudié est d'abord dissous dans du chloroforme. Le titrage direct des groupements carboxyliques, par une solution d'hydroxyde de potassium (KOH) dans du méthanol (MeOH) de concentration 2,0 mol.L⁻¹, permet ensuite de quantifier le nombre de groupements acides présents dans le polymère en fonction du temps de vieillissement selon l'équation suivante :

$$AV = \frac{V_e \times C(KOH) \times M(KOH)}{m(\text{polymère})} \quad (7)$$

Avec	AV	nombre de groupement acide (mg(KOH).g(polymère) ⁻¹)
	V_e	volume à l'équivalence (mL)
	C(KOH)	concentration d'hydroxyde de potassium (mol.L ⁻¹)
	M(KOH)	masse molaire de l'hydroxyde de potassium (g.mol ⁻¹)
	m(polymère)	masse du polymère dissous (g)

iii. Diffraction des rayons X (DRX)

Les mesures de diffraction des rayons X ont été réalisées sur un diffractomètre Philips PW 1050 et ont été réalisées à l'institut de physique de Rennes. La source de rayons X est un rayonnement monochromatique, la raie K α du cuivre de longueur d'onde 1,54 Å, alimentée par un courant d'intensité 20 mA et de tension 40 kV. Les diagrammes de diffraction (ou diffractogrammes) ont été obtenus en faisant varier l'angle entre 2° et 40°. La variation de la

largeur des pics de diffraction est étudiée par mesure de la largeur à mi-hauteur du pic. Les taux de cristallinité sont calculés à partir du rapport entre l'aire sous l'ensemble du signal et l'aire des pics cristallins.

d. Propriétés mécaniques

i. Traction uniaxiale

Les essais de traction sont réalisés sur une machine de traction de type MTS Synergie RT / 1000 dans les mêmes conditions (température de 23°C et une humidité relative de 50%).

Pour réaliser les essais sur les éprouvettes, l'appareil est équipé d'un capteur de 10 kN pour la mesure de la force et d'un extensomètre axial ($L_0 = 25$ mm) pour la mesure de la déformation. La vitesse de déplacement de la traverse est de 1 mm/min. Le module d'élasticité ou module d'Young est calculé entre 0,05 et 0,25% de déformation selon la norme ISO 527. Les résultats représentés sont la moyenne de 5 essais répétables.

Pour réaliser les essais sur les films, un emporte-pièce de type 1A est utilisé de manière à obtenir des films de dimensions 75 x 4,12 mm. Le capteur de force employé est de 250 N. La longueur nominale est de 50 mm et la vitesse de déplacement de la traverse est de 5 mm/s. Les résultats représentent également une moyenne de 5 essais.

Les derniers essais concernent la traction des fibres de PLA. Les fibres unitaires sont montées sur un support papier d'une longueur nominale de 10 mm (Figure 34). Le diamètre de chaque fibre est estimé à 25 μ m. Le cadre en papier kraft est ensuite fixé entre les mors, à serrage manuel, sur la machine de traction muni d'un capteur 2N. Les bords du cadre sont ensuite coupés et une sollicitation est appliquée avec une vitesse de traction constante égale à 10 mm/min. Lors de l'essai, le déplacement de la traverse ainsi que la force appliquée sont enregistrés à une fréquence d'acquisition de 100 Hz.

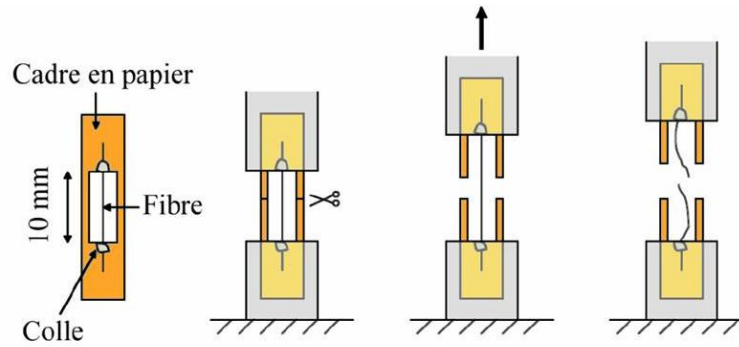


Figure 34 : Déroulement d'un essai de traction sur fibre [198].

Étant donné qu'il n'est pas possible d'utiliser un extensomètre pour mesurer l'allongement exact de la fibre, il est nécessaire de corriger la valeur de déplacement et de rigidité par la complaisance du capteur (C) en mm/N. En effet, si, face à une fibre de PLA, la rigidité de la machine de traction est considérée comme infinie, en revanche, celle du capteur 2N ne l'est pas. La déformation et le module d'Young sont corrigés d'après les équations suivantes :

$$\varepsilon_f = \frac{\varepsilon - (F_m \times C)}{L_0} \quad (8)$$

$$Ef = \frac{\frac{L_0}{S}}{\left(\frac{L_0}{S/E}\right) - C} \quad (9)$$

Avec ε étant la déformation apparente en mm/mm, ε_f la déformation de la fibre, E le module d'Young apparent, E_f le module d'Young de la fibre, F_m la force maximale enregistrée à la rupture en Newton, C la complaisance du capteur et L_0 la longueur initiale de la fibre.

ii. Test de nanoindentation

L'essai de nanoindentation consiste à faire pénétrer un indenteur dans un matériau jusqu'à une charge ou une profondeur donnée.

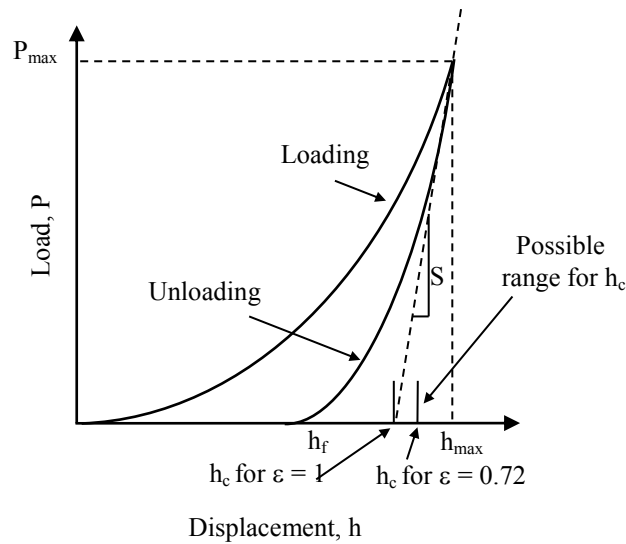


Figure 35 : Courbe force déplacement obtenue lors d'un essai de nanoindentation.

La Figure 35 présente une courbe typique force pénétration obtenue lors d'un essai de nanoindentation. La profondeur de pénétration correspond au déplacement de l'indenteur à partir de la détection de surface. Les méthodes de calcul permettant de déterminer le module et la dureté des échantillons sont basées sur les travaux de Oliver *et al.*[199]. À partir de la courbe contrainte/déformation, il est facile d'obtenir le déplacement maximum, h_{max} , la force maximale sur l'échantillon, P_{max} ainsi que la raideur de contact S . S est la pente de la tangente à la courbe de décharge au point de chargement maximal.

La profondeur de contact, h_c est dépendante du comportement du matériau à la déformation ainsi qu'à la forme de l'indenteur. En fait, $h_c = h_{max} - h_s$ comme indiqué par l'équation 10 :

$$h_c = h_{max} - \varepsilon \frac{P_{max}}{S} \quad (10)$$

Dans laquelle ε est une constante dépendante de la géométrie de l'indenteur (0,72 pour un indenteur Berkovich). Pour une pointe Berkovich parfaite, l'aire de contact peut être calculée de la façon suivante (Eq. 11) :

$$A = 24,56h_c^2 \quad (11)$$

La dureté est alors définie par le rapport de la force maximale sur l'aire de contact (Eq. 12).

$$H = \frac{P_{max}}{A} \quad (12)$$

Le module élastique réduit E_r peut être obtenu à l'aide de l'équation suivante :

$$S = 2aE_r = \frac{2\beta}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A} \quad (13)$$

dans laquelle a est le rayon de contact et β une constante dépendant de la géométrie de l'indenteur (1,034 pour une pointe Berkovich).

Il est alors possible d'obtenir le module de l'échantillon indenté grâce à la formule suivante :

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1-\nu^2)}{E} + \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i} \quad (14)$$

Dans cette dernière, E_i (1140 GPa) et ν_i (0,07) sont les propriétés élastiques de l'indenteur en diamant. E et ν sont le module élastique et le coefficient de Poisson de l'échantillon.

Les mesures de nanoindentation ont été réalisées à l'aide d'un nano-indenteur commercial (Nanoindenter XP, MTS Nano Instruments) à température ambiante (23°C) équipé d'un mode de mesure en continu de la raideur de contact (CSM) technique. Avec cette technique, une force oscillatoire à une fréquence (45 Hz) et une amplitude (3 nm) contrôlées est surimposée durant la période de charge. Le matériau, qui est en contact avec cette force, fournit une réponse en phase et amplitude. Une pyramide à trois faces (Berkovich) en diamant a été utilisée comme indenteur et sa fonction d'aire, qui permet de calculer l'aire de contact A en fonction de la profondeur h_c , a été soigneusement calibrée en utilisant de la silice fondue.

Lors de nos essais, la vitesse de déformation est maintenue à 0.05 s^{-1} pendant la charge jusqu'à une profondeur de pénétration de 300 nm. Les essais de nanoindentation ont été réalisés dans des sections d'éprouvettes ou de films ayant été inclus dans une résine époxy de coulée faiblement exothermique. Ils ont ensuite été polis soigneusement en utilisant des suspensions diamantées jusqu'à une granulométrie de $1 \mu\text{m}$. En effet, pour la nanoindentation, la phase de préparation des échantillons est primordiale et un polissage méticuleux permet d'obtenir de s'affranchir de la topographie de surface et de réduire les incertitudes liées à cette dernière. Les indentations ont été réalisées sous forme de ligne au travers de la section des films avec un écart entre indents de 2 microns.

iii. Tests de fissuration

Le concept de travail essentiel de rupture (EWF Essential Work of Fracture) permet de caractériser la ténacité à l'amorçage. Cette approche est un moyen d'associer l'énergie emmagasinée avec la rupture en deux parties. L'idée est de considérer que la déformation

plastique et la rupture se produisent en tête de fissure dans deux régions distinctes : une zone de déformation interne où se produit le processus de rupture (W_e), et une zone de déformation plastique pure externe (W_p), cernant la précédente et où intervient des processus de cisaillement (Figure 36).

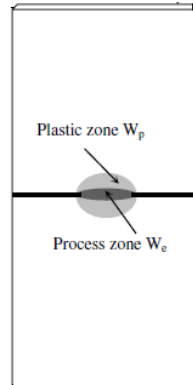


Figure 36 : identification des différentes régions de déformations.

L'énergie de rupture totale W_f absorbée par une éprouvette entaillée peut alors s'écrire selon l'équation 15.

$$W_f = W_e + W_p \quad (15)$$

Avec $W_e = w_e \cdot d \cdot L$ et $W_p = \beta \cdot w_p \cdot d \cdot L^2$

On obtient alors

$$w_f = w_e + \beta \cdot w_p \cdot L \quad (16)$$

avec

L	Longueur de ligament (mm)
d	Épaisseur du film (mm)
β	Facteur de forme de la zone plastique
	-Forme circulaire ($\pi/4$)
	-Forme elliptique ($\pi e/4L$)

La méthode d'essai peut être exploitée à la fois en contrainte ou en déformation plane, mais n'est pas encore normalisée. Des protocoles expérimentaux ont été cependant développés par le groupe européen ESIS pour la mesure du travail essentiel de rupture en contrainte plane [200]. Le travail essentiel de rupture w_e peut alors être déterminé par l'ordonnée à l'origine de la droite moyennant la réalisation d'essais multiples sur des éprouvettes ayant de longueurs de ligament (L) différentes jusqu'à rupture finale (Figure 37). Le travail non-essentiel de rupture βw_p correspond alors à la pente de la courbe.

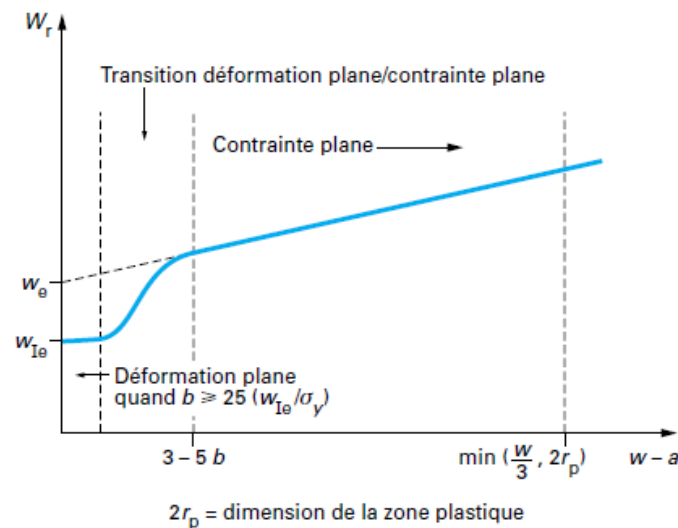


Figure 37 : Détermination du travail essentiel de rupture en contrainte plane et déformation plane [201].

La description du protocole des tests est très importante car il existe de nombreux tests de fissuration possible. Le format du film utilisé est représenté à la Figure 38. Les dimensions de l'éprouvette importent peu, il faut juste que les longueurs de ligaments minimale et maximale soient respectées pour éviter les effets de bord.

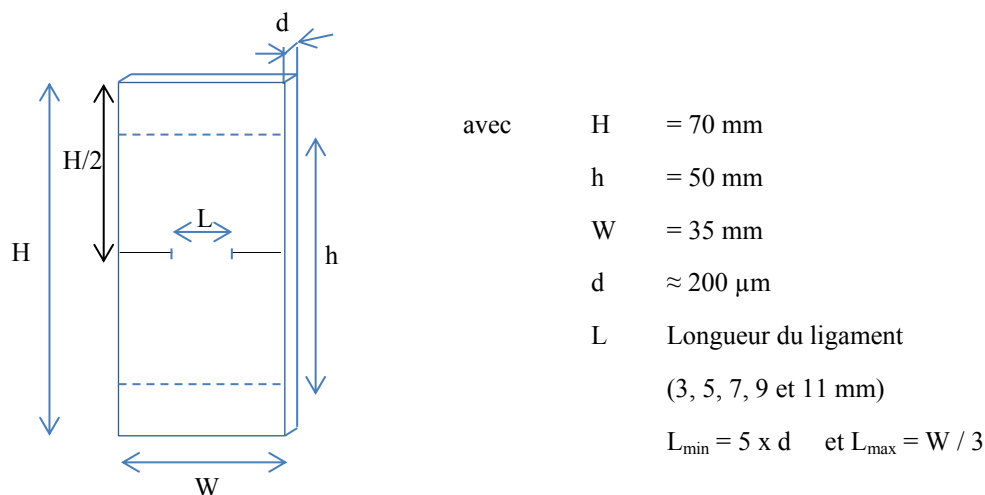


Figure 38 : Géométrie des films pour les tests de fissuration

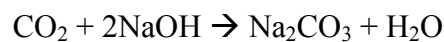
Les différents tests sont réalisés au laboratoire, toujours dans les mêmes conditions (23°C et RH = 50%). La géométrie recommandée est la double entaille latérale de type *DDENT* et trois méthodes sont comparées pour réaliser l'entaille : emporte-pièce, scalpel et lame de rasoir. La vitesse de traction retenue est de 10 mm/min ($V = 0,2 \times h$) et les films sont tirés dans le sens de l'extrusion. Pour chaque longueur de ligament, 15 répétitions sont nécessaires.

Les données récupérées sont les suivantes : une valeur moyenne de la contrainte max : σ_m , le travail essentiel de rupture : w_e (kJ/m²) (propriété du polymère pour une épaisseur donnée mais indépendant de la géométrie), le travail non essentiel de rupture ou plastique : βw_p (MJ/m³).

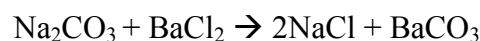
3. Tests de biodégradation

Dans l'optique de se rapprocher au mieux de la réalité, les tests de biodégradation ont été réalisés dans du sable d'estran (milieu solide), dans du sable et de l'eau de mer (milieu solide/liquide), et dans de l'eau de mer chargée en bactérie (milieu liquide). La température est commune à tous les tests et est égale à 25°C.

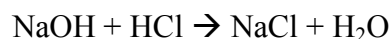
Les tests respirométriques étant réalisés en milieu aérobie, les microorganismes présents dans le milieu d'incubation consomment l'oxygène pour biodégrader la matière organique mise à leur disposition. Toutes les analyses se font par mesure du CO₂ libéré, quel que soit le milieu d'incubation. Le principe de la mesure se base sur un titrage du CO₂ dégagé, résultat de la respiration des microorganismes utilisant le composé carboné comme nutriment. Le CO₂ dégagé est alors récupéré ou capté par une solution de concentration connue de NaOH. Il se forme alors du carbonate de sodium et de l'eau selon la réaction suivante :



Le carbonate de sodium est ensuite précipité par une solution en excès de chlorure de baryum (BaCl₂) :



La soude non utilisée est ensuite titrée par l'acide chlorhydrique, selon le principe du dosage en retour.



La quantité de CO₂ dégagé par le matériau en essai peut être déduite à partir de la quantité de CO₂ total dégagé par l'échantillon à laquelle on soustrait la quantité du CO₂ dégagé par les témoins. Le taux de biodégradation résulte donc de la comparaison entre la quantité dégagée par le matériau et la quantité théorique que pourrait dégager le matériau s'il était totalement biodégradé :

$$\% \text{ CO}_2 = \frac{m_{\text{CO}_2(\text{test})} - m_{\text{CO}_2(\text{témoin})}}{m_{\text{CO}_2(\text{théorique})}} \times 100 \quad (17)$$

La quantité « théorique » de CO₂ susceptible d'être dégagée est déterminée par analyse élémentaire du carbone total (pyrolyse suivie de chromatographie gazeuse). De cette valeur, on enlève la quantité de carbone minéral lorsqu'il est présent dans le matériau.

Les tests respirométriques seront valables si quelques conditions sont respectées. La biodégradation de la cellulose micronisée (référence) doit être supérieure à 70% après 183 jours d'incubation. Dans le cas contraire, les tests doivent être reconduits. De plus, les différences de biodégradation observées entre les bocaux d'une même série doivent être inférieures à 20% de la valeur moyenne.

a. Milieu solide

Cette technique, résulte de la modification de la norme ASTM D5988-96 dont elle diffère essentiellement par les masses d'échantillons mises en œuvre. Les masses préconisées dans le présent protocole sont beaucoup plus faibles, ce qui permet de limiter considérablement les quantités de réactifs nécessaires. Ce test s'applique à toutes matières organiques dont on doit évaluer le degré et la vitesse de biodégradation comme par exemple les terreaux, les composts, les engrais organiques, les polymères biodégradables,... Dans cette étude, le milieu d'incubation est un sable d'estran prélevé à proximité des parcs à huîtres de la Ria d'Etel. Le matériel utilisé pour réaliser un test respirométrique sur milieu solide est le suivant :

- Bocaux ménagers de type « Le parfait » d'une capacité de 1 litre,
- Joints d'étanchéité neufs de type Hutchinson,
- Flacons en PP d'une capacité de 60 mL,
- Étuve.

Pour chaque matériau testé, trois répétitions sont nécessaires ce qui implique l'utilisation de trois bocaux et de neuf flacons. En effet, il y a trois flacons dans chaque bocal ayant chacun une fonction bien distincte. Le premier contient le matériau à tester et le milieu d'incubation, le deuxième contient la soude et le dernier contient de l'eau de manière à maintenir une humidité constante dans le bocal (Figure 39).

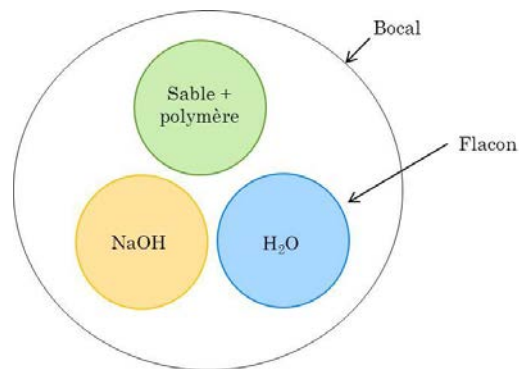


Figure 39 : présentation des différents flacons dans un bocal

Outre la mise en place du matériau à tester, on a également mis en place un test témoin (milieu d'incubation seul) et un test de référence dont le matériau est la cellulose micronisée pour chromatographie, dont la teneur en carbone est de 44,44%. Pour déterminer le pourcentage de biodégradation d'un matériau, neuf bocaux sont donc nécessaires ainsi que 27 flacons en PP.

À chaque analyse, les flacons contenant les solutions de NaOH sont retirés des bocaux puis fermés hermétiquement. Les bocaux sont laissés ouverts pendant quelques minutes afin de renouveler l'air. Les flacons de NaOH préalablement retirés sont remplacés par des flacons contenant une nouvelle solution de NaOH. Les bocaux sont alors remis à incuber dans l'étuve à 25°C.

Le protocole de titrage, commun à tous les essais, est le suivant : 5 mL de solution de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (apparition d'un précipité blanc) ainsi que 0,1 mL de la solution de thymolphthaléine (indicateur de pH) sont ajoutés dans le flacon contenant la soude. L'ensemble est titré par un acide fort HCl de concentration $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, jusqu'à l'apparition du saut de pH. Le volume équivalent est alors relevé.

b. Milieu solide / liquide

Le milieu d'incubation contient du sable d'estran prélevé à proximité des parcs à huîtres du Ria d'Etel ainsi que de l'eau de mer prélevée entre les rochers d'une plage à Ploemeur (Morbihan). Le matériel nécessaire pour analyser un échantillon est le suivant :

- 27 flacons « laveur » d'une capacité de 250 mL,
- 9 bouchons,
- 18 anneaux de lestage,
- Bain-marie,

- Pompe à air de type pompe d'aquarium.

L'échantillon témoin est préparé de la façon suivante : 30 g de sable sont pesés précisément et placés dans un flacon laveur et 100 mL d'eau de mer sont ajoutés. L'opération est répétée 3 fois. La teneur totale en bactéries a été estimée à $3,65.10^5$ UFC par mL d'eau du mélange. Pour la réalisation du flacon laveur « référence » et du flacon « échantillon », la préparation de base est identique à la préparation du flacon témoin à l'exception du fait qu'on ajoute au milieu d'incubation 50 mg d'équivalent carbone de cellulose micronisée pour la référence et 50 mg d'équivalent carbone de l'échantillon finement broyé à analyser. Chaque test est également répété 3 fois.

Pour chaque flacon laveur, la tête est mise en place et ce dernier est relié à un second flacon laveur qui lui contient 40 mL d'une solution de NaOH 0,1 mol.L⁻¹ (Figure 40).

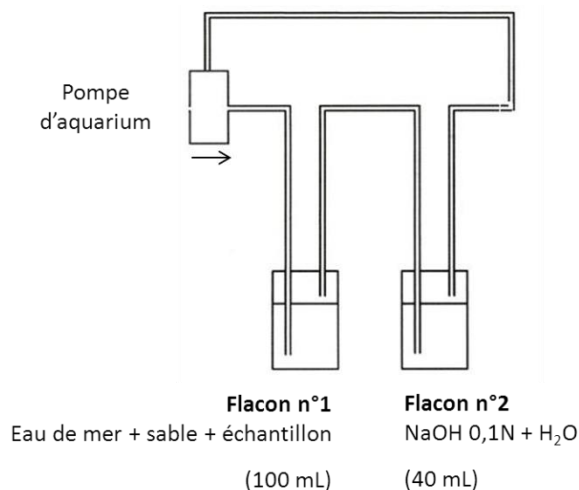


Figure 40 : Schéma du montage.

La circulation d'air entre les deux flacons est assurée par une pompe à air étanche avec un fonctionnement de 15 minutes toutes les 30 minutes. Ainsi, 9 séries de 2 barboteurs sont ainsi préparées. Après avoir été rigoureusement pesés, tous les barboteurs d'incubation sont placés dans un bain-marie à la température de 25°C (Figure 41).



Figure 41 : Flacons "laveur" (à gauche) et mise en place dans le bain-marie (à droite).

c. Milieu liquide (chargé en bactéries)

Pour ces tests en phase liquide, l'objectif est d'étudier l'influence de la concentration bactérienne sur la cinétique de biodégradation. La préparation est similaire à celle de l'inoculum solide/liquide à la différence près que le sable d'estran est remplacé par une quantité définie de biofilm. Il s'agit d'eau de mer concentrée provenant d'une cuve d'élevage de poissons (société Aquastream). Deux concentrations sont étudiées : 5 et 50 mL de biofilm sont placés dans un flacon auquel on a ajouté 95 et 50 mL d'eau de mer correspondant à une teneur totale en bactéries estimée à $1,30.10^5$ UFC/mL et à $1,14.10^6$ UFC/mL, respectivement.

Chapitre 3 : Comportement du polylactide en milieu aqueux

I. Introduction

Les résultats présentés dans ce chapitre ont pour objectif de mettre en avant les phénomènes physico-chimiques intervenant au cours du vieillissement du polylactide (PLA) en milieu aqueux. Dans un premier temps, le vieillissement hydrothermique des éprouvettes massives de PLA (environ 4 mm d'épaisseur) est étudié en eau distillée à différentes températures. L'effet du milieu marin est ensuite analysé selon un protocole similaire (suivi gravimétrique, propriétés mécaniques, thermiques...). L'eau distillée constitue un milieu modèle simplifié par rapport au milieu marin composé d'une multitude de sels minéraux (environ 3,5%) et d'un riche écosystème. Dans un autre temps, l'influence de la géométrie sur la cinétique et sur les modes de dégradation est analysée avec notamment des films de PLA d'environ 200 μm d'épaisseur ainsi que des fibres de 25 μm de diamètre. Enfin, le suivi de la biodégradation du PLA en milieu marin est réalisé dans deux milieux d'incubation : sur du sable d'estran et sur un mélange d'eau de mer et de sable d'estran. Ces tests permettront d'affirmer ou non qu'en fin de vie, le PLA se biodégrade en milieu marin grâce à l'action de microorganismes.

II. Vieillissement hydrothermique d'éprouvettes de PLA

Ce paragraphe a pour objectif d'étudier l'influence du milieu d'immersion sur la cinétique de dégradation du PLA. La première partie concerne donc le vieillissement des éprouvettes de PLA en eau distillée à 25, 30, 40 et 50°C et la seconde concerne le vieillissement des éprouvettes en milieu marin : eau de mer naturelle et eau de mer filtrée et renouvelée, à plusieurs températures 4, 25 et 40°C.

1. Immersion en eau distillée

a. Suivi de l'absorption d'eau

La Figure 42 présente l'évolution de l'absorption d'eau en fonction de la racine carrée du temps dans le cas d'éprouvettes de PLA immergées à différentes températures. Aux temps

courts, une relation quasi-linéaire est observée entre l'absorption d'eau et la racine carrée du temps puis l'apparition d'un plateau à saturation aux temps longs, à 25 et 30°C, révèle un comportement typiquement Fickien. Pour ces deux températures, les valeurs du plateau à saturation, M_{∞} , sont respectivement de 0,59 et 0,62% (Tableau 13) et sont légèrement plus basses que celles trouvées dans la littérature [202], [203]. Si le grade étudié ainsi que la mise en œuvre sont différents, ils peuvent influencer la morphologie finale du polymère et donc expliquer une variation d'absorption d'eau à saturation [204], [205].

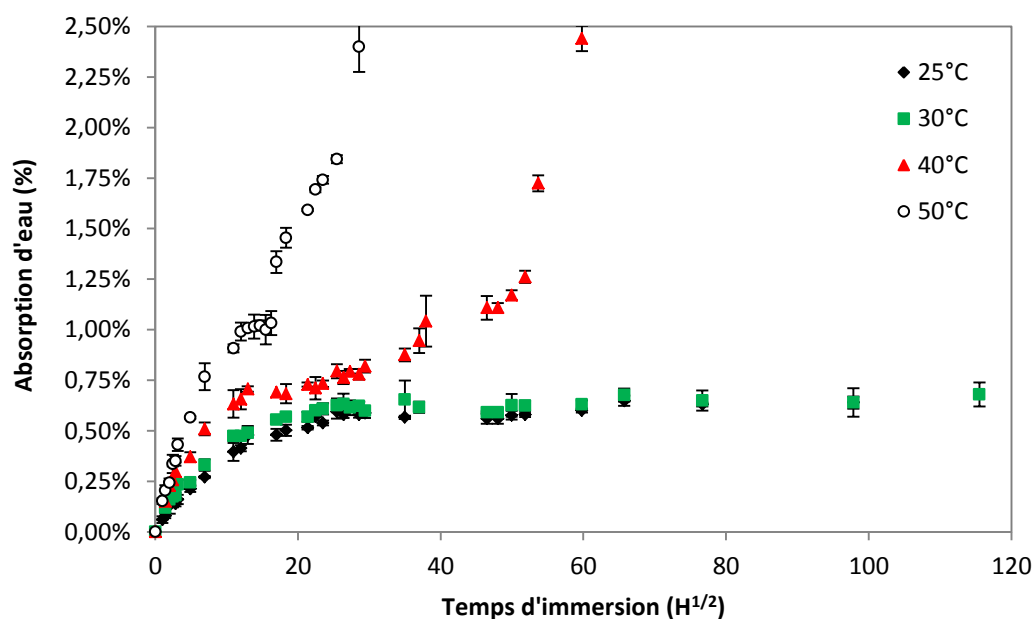


Figure 42 : Évolution de l'absorption d'eau du PLA en fonction de la racine carrée du temps (en $\sqrt{\text{heure}}$) à différentes températures : 25, 30, 40 et 50°C.

À 40°C, une déviation du comportement Fickien est observée. En effet, après un plateau transitoire proche de 0,76%, une nette augmentation de l'absorption d'eau apparaît après un temps d'immersion correspondant à 100 jours d'immersion. Celui-ci apparaît après seulement 15 jours à 50°C. Ce comportement, déjà observé dans la littérature [105], [124], révèle un endommagement au sein du polymère et peut être attribué à plusieurs phénomènes comme la création de microcavités dans le PLA associée à un phénomène de fissuration osmotique. Elles peuvent aussi être liées à la création d'un chemin de diffusion, induit par des microfissures créées au sein du polymère [125]. Le processus d'hydrolyse, en produisant des groupements carboxyles, augmente également l'affinité du polymère avec l'eau [126]. Dans le cas d'une immersion à 50°C, un autre paramètre à prendre en compte est la proximité de la température de transition vitreuse du PLA.

Les plateaux à saturation des éprouvettes de PLA dépendent de la température de vieillissement. En considérant les plateaux à saturation et les plateaux transitoires obtenus expérimentalement, les coefficients de diffusion peuvent être calculés selon les équations 5 et 6 du chapitre 1 (Tableau 13). Comme il a déjà été expliqué dans le chapitre 1, un facteur de correction est apporté car les mesures sont effectuées sur des éprouvettes massives et non sur des films fins. Les coefficients de diffusion obtenus sont dépendants de la température d'immersion [206], [207] et sont légèrement supérieurs à ceux publiés dans la littérature [203].

T (°C)	M_{∞} (%)	$D \cdot 10^{-7}$ (cm ² /s)	$D_c \cdot 10^{-7}$ (cm ² /s)
25°C	0,59 ± 0,03	0,48	0,24
30°C	0,62 ± 0,03	0,57	0,28
40°C	0,76 ± 0,03	0,75	0,37
50°C	1,01 ± 0,02	1,05	0,52

Tableau 13 : Valeur des plateaux à saturation M_{∞} , des coefficients de diffusion D et des coefficients de diffusion corrigés D_c pour chaque température d'immersion.

De plus, une relation linéaire ($R^2 = 0,98$) entre $\ln(D)$ et l'inverse de la température est observée (Figure 43), ce qui indique que les coefficients de diffusion obéissent à la loi d'Arrhénius, représentée dans l'équation 2 du chapitre 1. L'énergie d'activation est alors obtenue à partir de la pente de la courbe et est estimée à environ 30 kJ.mol⁻¹.

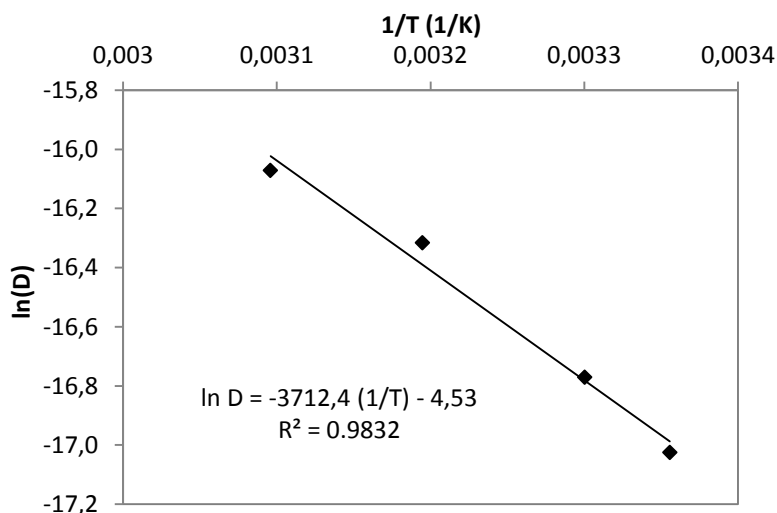


Figure 43 : Identification de l'énergie d'activation du PLA vieilli en eau distillée.

Dans la littérature, quelques valeurs sont disponibles et les énergies d'activation sont généralement plus élevées, entre 70 et 90 kJ.mol⁻¹ [206], [208]. Ces valeurs ont été obtenues pour des tests réalisés en immersion au-dessus de la T_g du PLA, elles ne sont donc pas comparables aux énergies d'activation obtenues en-dessous de la T_g [209]. Cependant, la composition de l'eau distillée, exempte de sels minéraux, peut faciliter la diffusion de l'eau dans le polymère. L'énergie d'activation nécessaire est alors plus faible. D'autres paramètres comme le grade du polymère et la mise en œuvre peuvent aussi expliquer la différence observée. Les conséquences macroscopiques de cette absorption d'eau ont tout d'abord été observées par microscopie électronique à balayage (MEB).

b.Observations microscopiques

Pour mieux appréhender les mécanismes de dégradation, des analyses microscopiques ont été réalisées. Les images MEB représentent les faciès de rupture des éprouvettes de PLA fracturées en flexion sous azote (Figure 44). À 25°C après 12 mois d'immersion en eau distillée, quelques fibrilles de polymère apparaissent mais sont absents sur la fracture correspondant au PLA vieilli pendant un an à 30°C (non montrée ici).

À 40°C après 6 mois d'immersion, le cliché MEB montre la présence de nombreuses microcavités au cœur du PLA, ce qui pourrait expliquer la soudaine augmentation de l'absorption d'eau (Figure 42). À 50°C, le faciès de rupture présente un PLA complètement dégradé après 1 mois d'immersion en eau distillée.

Ces images révèlent que la dégradation hydrolytique du PLA se produit plutôt au cœur du polymère (Figure 44c et 44d), phénomène déjà observé dans la littérature [127], [132], [208]. Les oligomères, formés suite aux coupures de chaînes, augmentent la concentration de groupements carboxyles au cœur du PLA, accélérant alors la cinétique de dégradation (figure 44d). Au contraire, ceux formés près de la surface sont rapidement neutralisés par le milieu environnant et perdent ainsi leur pouvoir catalytique. La dégradation devient alors hétérogène dans le polymère.

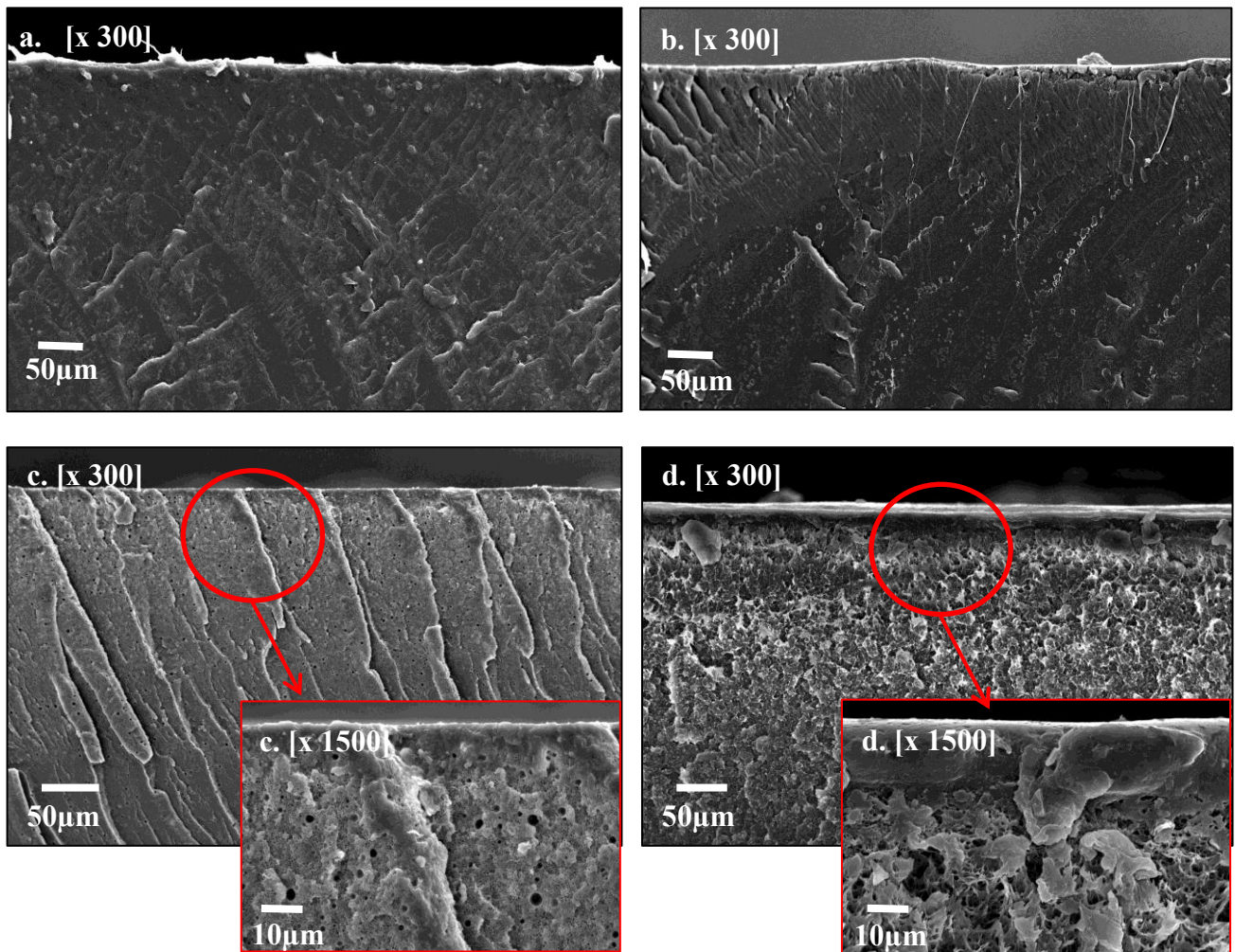


Figure 44 : Clichés MEB représentant les faciès de ruptures des éprouvettes de PLA : (a) PLA non vieilli, (b) PLA vieilli 12 mois à 25°C, (c) PLA vieilli 6 mois à 40°C, (d) PLA vieilli 1 mois à 50°C.

Il est important de noter que les changements microstructuraux engendrés par l'augmentation de la température ne semblent plus identiques après vieillissement en eau distillée. Les conséquences sur les propriétés mécaniques sont ensuite exposées.

c. Propriétés mécaniques

Des tests de traction uniaxiale ont été réalisés sur des éprouvettes à l'état mouillé, directement à la sortie de l'eau, et à l'état sec, après évaporation de l'eau. Le but de ces tests est d'identifier une dégradation irréversible. Dans cette partie, l'évolution du comportement mécanique des éprouvettes de PLA vieilles à 40°C en fonction du temps d'immersion est analysée. Cette température est un bon compromis où le comportement mécanique du PLA est susceptible d'évoluer le plus rapidement. Puis, l'évolution de la contrainte à la rupture, de la déformation à la rupture et du module d'élasticité (ou module d'Young) est représentée pour

chaque température. Des tests de nanoindentation ont également été effectués sur le profil des éprouvettes vieilles dans le but d'identifier, ou non, un gradient de propriété.

i. Étude du comportement mécanique

La Figure 45 représente l'évolution du comportement mécanique moyen des éprouvettes de PLA vieilles à 40°C pendant 6 mois, à l'état mouillé et à l'état sec. Pour faciliter la compréhension, un décalage des courbes de 3% de déformation est réalisé pour chaque mois étudié.

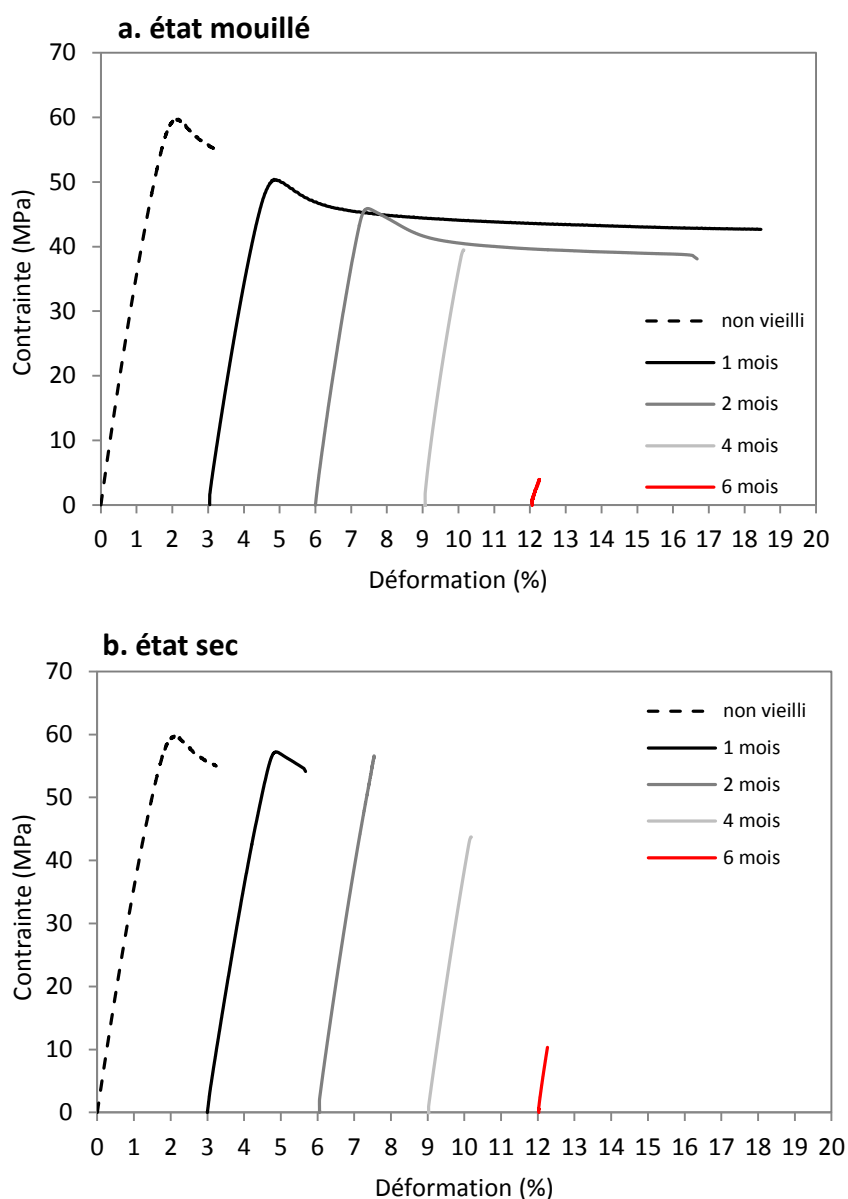


Figure 45 : Évolution du comportement mécanique des éprouvettes de PLA vieilles à 40°C pendant 6 mois : à l'état mouillé (a) et à l'état sec (b).

Le PLA non vieilli a un comportement fragile malgré une légère zone de déformation plastique. Après un mois d'immersion à 40°C, la ductilité augmente fortement à l'état mouillé. Ce comportement est attribué à la plastification du polymère car il est réversible après séchage avec un retour aux propriétés initiales [210]. Après 2 mois d'immersion, un changement de comportement est observé. Malgré une augmentation de la ductilité à l'état mouillé, le PLA est devenu plus fragile après séchage, indiquant un non-retour aux propriétés initiales. Puis, le comportement du PLA devient de plus en plus fragile en fonction du temps d'immersion confirmant la nature chimique de la dégradation.

ii. *Évolution des propriétés mécaniques*

Après avoir analysé le comportement du PLA vieilli à 40°C, l'évolution des propriétés mécaniques en fonction de la température est étudiée. La Figure 46 représente l'évolution de la déformation à la rupture et de la contrainte à la rupture, en fonction de la température et du temps d'immersion en eau distillée.

À 25°C, la déformation à la rupture du PLA à l'état mouillé augmente après 2 mois d'immersion, elle est ensuite quasiment constante jusqu'à 360 jours, avant de fortement diminuer après 600 jours pour atteindre la valeur de 3,5%, proche de la valeur du PLA non vieilli. À l'état sec, la même tendance est observée mais avec une baisse progressive à partir de 240 jours (Figure 46b). La contrainte à la rupture, quant à elle, est constante après une légère diminution après 60 jours. Après séchage, elle est toujours constante et il en est de même pour le PLA vieilli à 30°C. La déformation à la rupture des éprouvettes vieillies à 30 et 40°C augmente rapidement après des temps d'immersion relativement courts puis diminue progressivement en fonction du temps. Après 30 jours d'immersion à 30°C, une augmentation de 47% est observée puis de -42% après 180 jours pour atteindre -61% après 360 jours.

À 40°C, la déformation et la contrainte à la rupture ont fortement chuté après 180 jours, -85% et -92% respectivement. Les tests postérieurs ne sont pas possibles en raison du caractère très cassant des éprouvettes. À 50°C, tous les changements occasionnés par le vieillissement sont amplifiés. En effet, la déformation à la rupture du PLA, à l'état mouillé, atteint plus de 200% après seulement 5 jours et diminue à 25% après 15 jours d'immersion. À l'état sec, la déformation et la contrainte à la rupture ont diminué de plus de 90% après seulement 30 jours d'immersion. Toutes ces valeurs sont répertoriées dans le Tableau 18.

Il est intéressant de noter que pour la déformation à la rupture à l'état sec (Figure 46c), les courbes ont quasiment la même forme. Ces tests nous serviront de base pour la prédiction de la durée de vie du PLA en milieu aqueux.

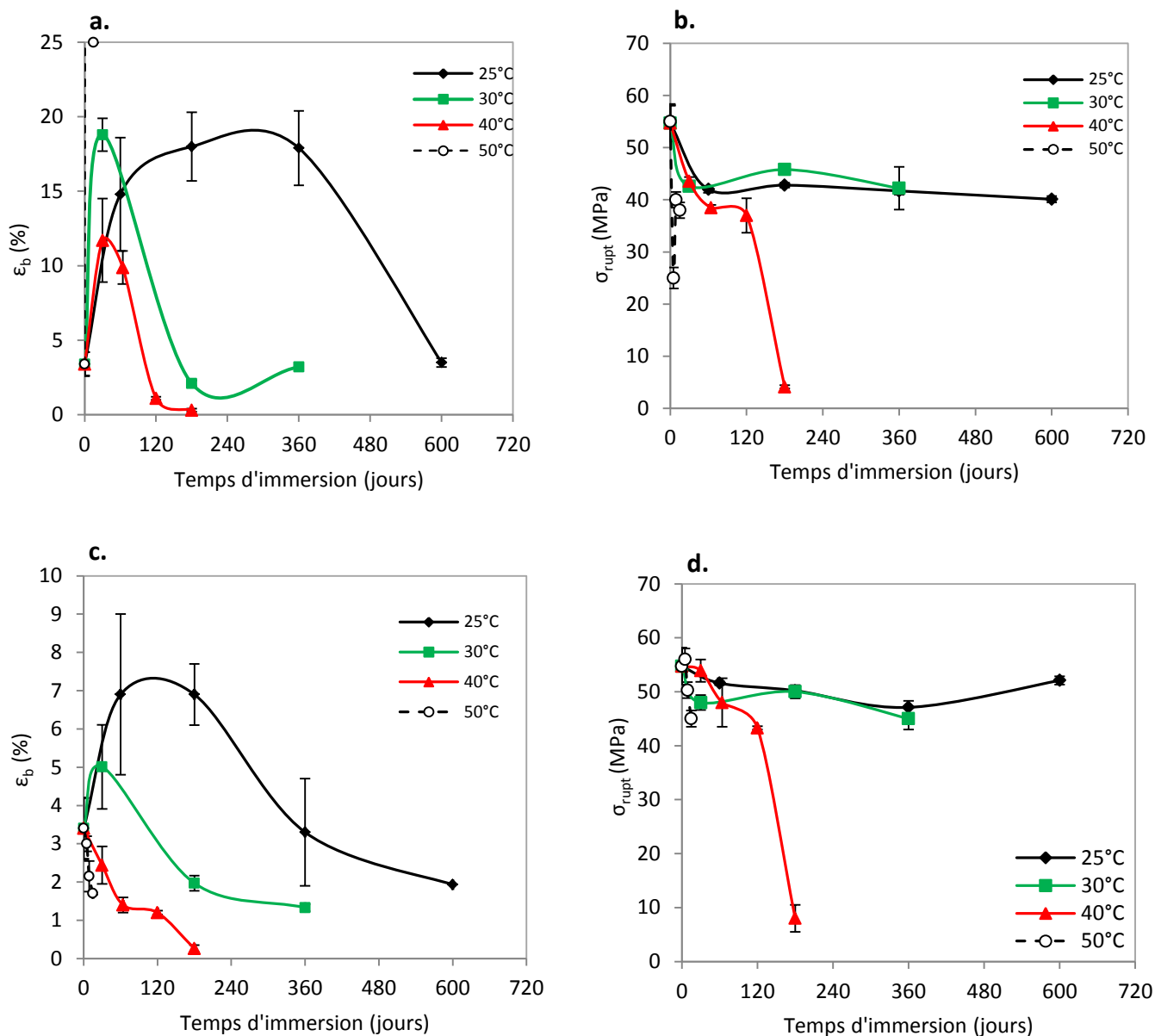


Figure 46 : Évolution de la déformation à la rupture [état mouillé (a) et état sec (c)] et de la contrainte à la rupture [état mouillé (b) et état sec (d)] en fonction du temps du PLA vieilli à différentes températures.

L'évolution du module d'Young est représentée sur la Figure 47. Pour les faibles températures, à 25 et 30°C, ils sont relativement semblables entre l'état mouillé et l'état sec.

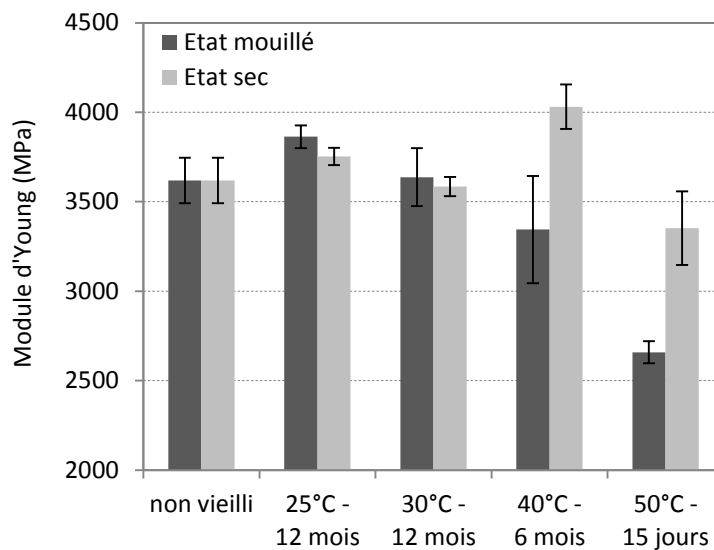


Figure 47 : Évolution du module d'Young du PLA vieilli à chaque température en fonction du temps.

Après 6 mois à 40°C, le module d'Young diminue légèrement à l'état mouillé mais augmente nettement à l'état sec. Le PLA est devenu plus rigide ce qui laisse supposer un changement microstructural au sein du polymère. Enfin après seulement 15 jours à 50°C, le module d'Young du PLA a fortement baissé traduisant un endommagement irréversible lié à la présence plus importante d'eau dans la matrice. À l'état sec, il a également diminué.

L'augmentation de la température entraîne une diminution des propriétés mécaniques et peut être mise en relation avec l'absorption d'eau (Figure 48) pour chaque température. Une relation quasi linéaire est observée jusqu'à environ 1%. À partir de ce point, une perte de linéarité est observée pour les températures les plus élevées (à 40 et 50°C). Les phénomènes de dégradation deviennent alors irréversibles (Figure 48). L'augmentation brutale de l'absorption d'eau pour ces deux températures entraîne donc une diminution importante de la résistance du PLA.

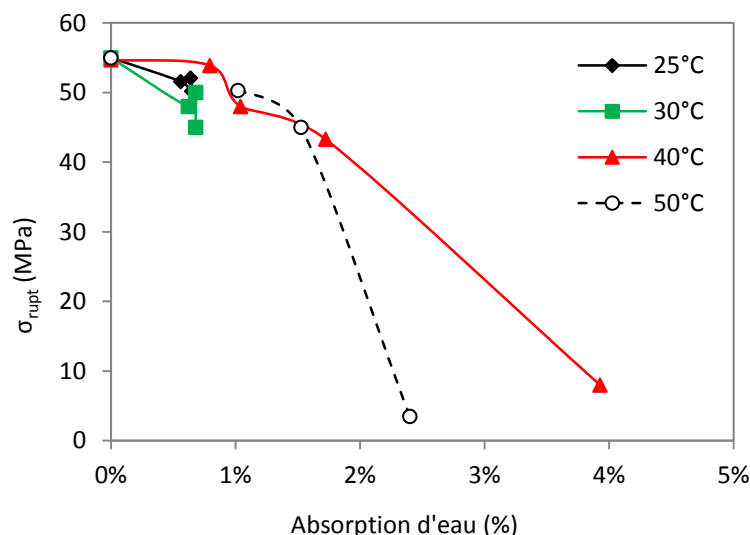


Figure 48 : Évolution de la contrainte à la rupture en fonction de l'absorption d'eau à chaque température.

Dans le cas d'une immersion à 50°C, la température est très proche de la température de transition vitreuse du PLA sec. Lors de la prédiction de la durée de vie du PLA, la validité de ces résultats pourrait être remise en cause et ils devront être utilisés avec prudence.

iii. Tests de nanoindentation

Les tests de nanoindentation ont été réalisés sur la section des éprouvettes (dans le sens de la largeur) dans le but d'identifier, ou non, un gradient de propriétés. En effet, à la vue des observations MEB, les faciès de rupture ont révélé une hétérogénéité d'autant plus importante que la température est élevée. Ces tests permettent une analyse multi-échelles de la dégradation du PLA.

Les valeurs des modules longitudinaux obtenues autour de 4 GPa correspondent à la résine de coulée et ne sont donc pas à prendre en compte. Après une immersion à 25, 30 et 40°C, le module longitudinal des éprouvettes est constant tout au long de la section (Figure 49a). Cependant, les valeurs moyennes du module longitudinal sont légèrement plus basses après 12 mois à 25 et 30°C. Après 6 mois à 40°C, la valeur du module est supérieure (Tableau 2), ce qui a déjà été observé avec les résultats de traction. Après 1 mois à 50°C, les modules longitudinaux obtenus sur le profil de l'éprouvette sont très dispersés confirmant l'hétérogénéité de la dégradation dans le polymère, observée au MEB. Le PLA immergé à 50°C est donc totalement dégradé après seulement 1 mois.

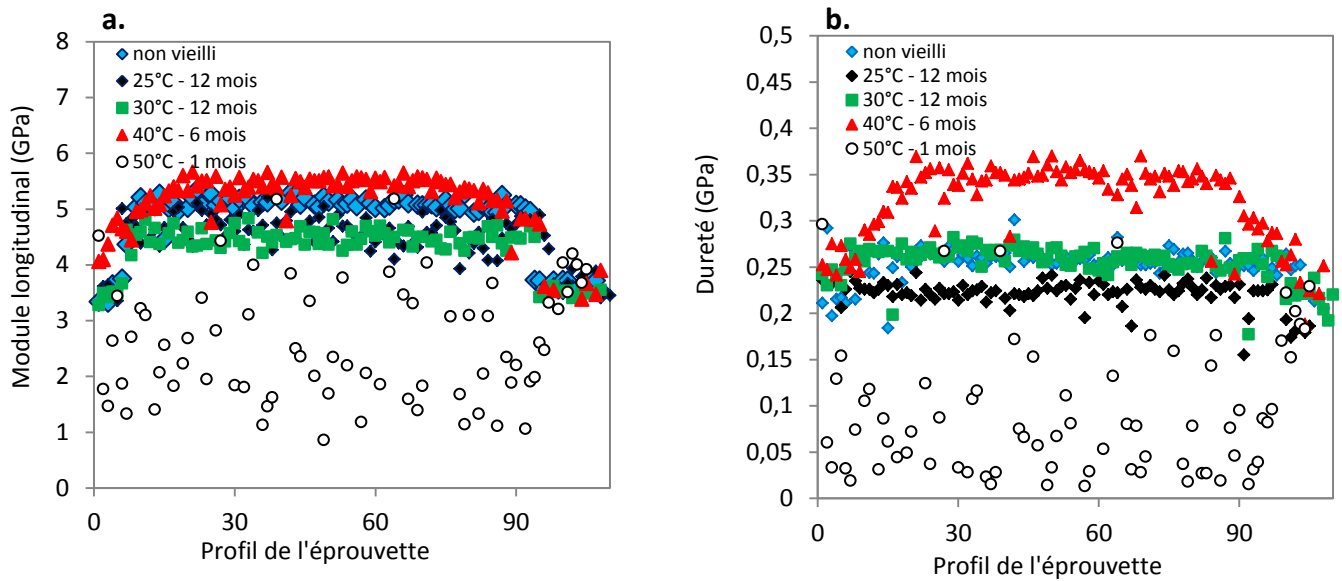


Figure 49 : Module longitudinal du profil des éprouvettes de PLA vieilles en eau distillée à différentes températures (a) et évolution de la dureté (b).

Concernant l'évolution de la dureté du PLA en fonction du temps d'immersion et de la température (Figure 49b), les résultats sont plus hétérogènes. Une nette augmentation de la dureté au cœur de l'éprouvette de PLA est observée après un vieillissement à 40°C, sans doute associée à un changement morphologique. Concernant l'éprouvette vieillie à 50°C, les observations précédentes sont confirmées, le PLA est complètement dégradé après 1 mois. Les valeurs moyennes de module et de dureté sont répertoriées dans le Tableau 14.

Les résultats concernant les modules longitudinaux n'ont pas permis de mettre en évidence un gradient de propriété dans les éprouvettes de PLA contrairement au suivi de la dureté le long du profil, principalement après un vieillissement à 40°C.

De plus, ces essais réalisés sur les éprouvettes vieilles à 50°C sont en accord avec l'évolution des propriétés mécaniques.

T (°C)	Temps d'immersion (jours)	E (GPa)	D (GPa)
-	Non vieilli	$5,07 \pm 0,15$	$0,257 \pm 0,014$
25°C	360	$4,63 \pm 0,25$	$0,209 \pm 0,023$
30°C	360	$4,48 \pm 0,17$	$0,201 \pm 0,013$
40°C	180	$5,36 \pm 0,31$	$0,322 \pm 0,041$
50°C	30	$2,58 \pm 0,98$	$0,085 \pm 0,015$

Tableau 14 : Évolution du module longitudinal et de la dureté.

d.Évolution des masses molaires

Dans l'optique de déterminer les mécanismes de dégradation des éprouvettes de PLA immergées dans l'eau distillée, des mesures de masses molaires ont été effectuées par chromatographie d'exclusion stérique (CES). Ces mesures révèlent les changements permanents associés à la dégradation hydrolytique et sont en relation directe avec l'évolution des propriétés mécaniques.

La figure 9a présente l'évolution de la masse molaire moyenne en nombre (\bar{M}_n) à différentes températures en fonction du temps d'immersion. Après 360 jours à 25°C, \bar{M}_n a diminué de 30% alors qu'à 30°C, une réduction de 55% est observée.

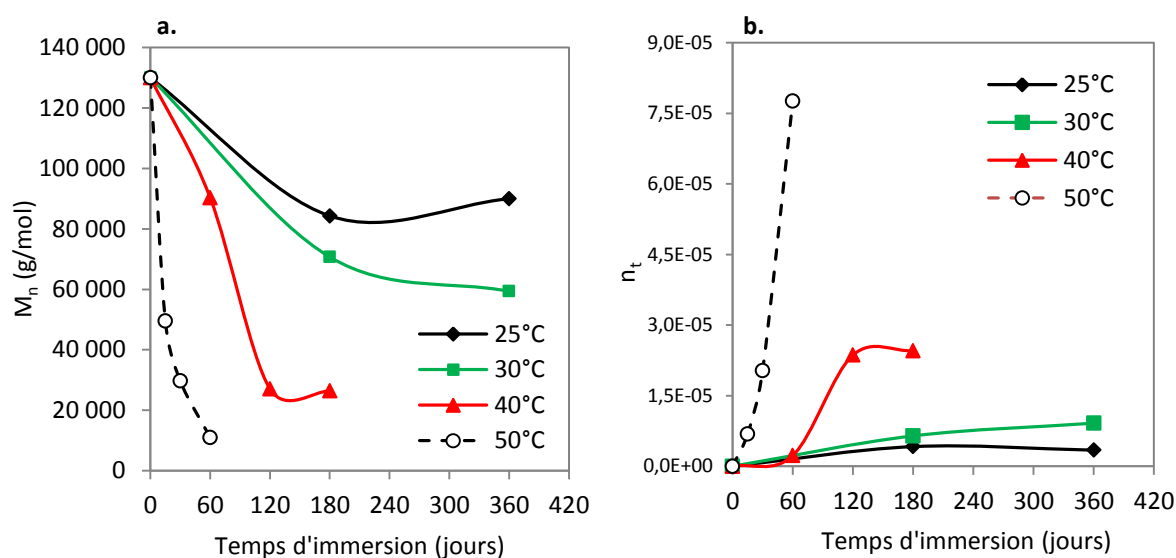


Figure 50 : Évolution de la masse molaire moyenne en nombre \bar{M}_n (a) et du nombre de coupure de chaînes n_t (b) en fonction du temps d'immersion pour chaque température.

À 40°C, \bar{M}_n diminue plus rapidement avec le temps d'immersion avec une perte de plus de 75 % après 180 jours d'immersion. À 50°C, la chute est encore plus marquée et précoce.

La figure 50b représente le nombre moyen de scission de chaîne (n_t) en fonction du temps d'immersion aux différentes températures étudiées. À 25°C, il n'y a pas de changement notable, ce qui confirme les résultats obtenus pour les tests de traction. À 30°C, n_t commence à légèrement augmenter après 360 jours d'immersion.

Concernant les températures plus élevées, n_t augmente rapidement à 40°C et brutalement à 50°C. Dans la littérature, la nette augmentation de n_t confirme que les nombreuses coupures de chaînes sont provoquées par un phénomène de dégradation autocatalytique [130], [208]. À

chaque liaison ester hydrolysée, un nouveau bout de chaîne acide carboxylique est formé et ce dernier catalyse la réaction d'hydrolyse des liaisons esters restantes. La concentration de groupements carboxyles augmente au fur et à mesure, accélérant la dégradation hydrolytique.

Ces résultats confirment donc les microstructures et les faciès de rupture observés au MEB. Cette autocatalyse peut également expliquer l'augmentation brutale de l'absorption d'eau à 50°C mais aussi à 40°C.

Il existe d'ailleurs une relation quasi-linéaire entre l'absorption d'eau et l'évolution de la masse molaire (figure 51a) jusqu'à environ 2% d'absorption d'eau où la diminution de la masse molaire semble se stabiliser. Les coupures de chaînes causées par l'hydrolyse des liaisons esters, accélérée par la température, favorisent la prise en eau des éprouvettes de PLA conduisant à la dégradation totale du polymère. En considérant la figure 51b qui montre l'évolution de la contrainte à la rupture en fonction de la masse molaire, la rupture de pente met en avant une fragilisation brutale du polymère vers une masse molaire d'environ 40 000 g/mol. Le PLA devient inutilisable en dessous de cette valeur seuil et atteint alors sa fin d'usage. Cette valeur est proche de celles observées dans la littérature [211] et serait suffisamment basse pour correspondre au début de la biodégradation du PLA en conditions de compost industriel [212].

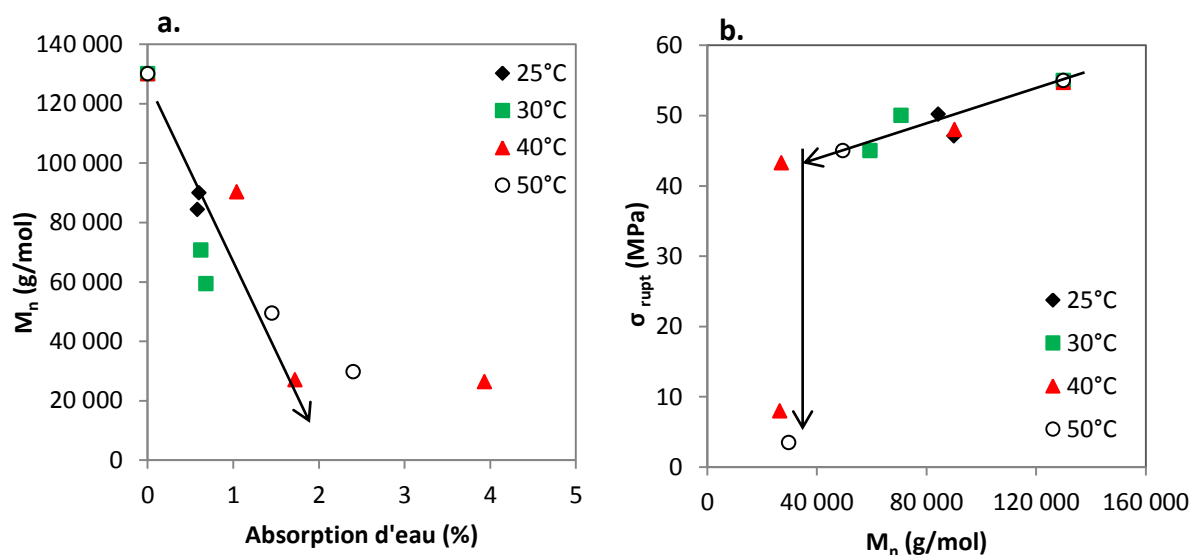


Figure 51 : Évolution de la masse molaire moyenne en nombre en fonction de l'absorption d'eau du PLA (a) et évolution de la contrainte à la rupture (σ_b) en fonction de la masse molaire moyenne en nombre (b).

Les indices de polymolécularité (IP) calculés selon le rapport (\bar{M}_w/\bar{M}_n) sont représentés dans le Tableau 15. Dans cette étude, après une diminution initiale relativement nette, les indices de polymolécularité semblent se stabiliser autour de 1,5.

T (°C)	Temps d'immersion (jours)	IP
-	Non vieilli	1,99
25°C	360	1,48
30°C	360	1,58
40°C	180	1,55
50°C	30	1,56

Tableau 15 : Évolution de l'indice de poly polymolécularité (IP) du PLA en fonction du temps d'immersion.

Enfin, des dosages de groupements acides ont été réalisés sur les éprouvettes de PLA. À chaque hydrolyse d'une liaison ester, un groupement alcool et un groupement acide sont formés et il est alors possible de les quantifier par dosage acido-basique [213]. Les résultats sont en très bonne concordance avec ceux obtenus par analyses CES et ne seront donc pas décrits dans cette partie.

Le vieillissement hydrolytique du PLA entraîne donc des dégradations chimiques, dont le mécanisme est régi par l'intermédiaire de coupures de chaînes dépendantes de la température d'immersion. Des modifications de la microstructure du PLA peuvent alors être induites, et sont étudiées dans la section suivante.

e. Propriétés thermiques

Afin de suivre l'évolution des températures de transition et d'étudier l'évolution de la morphologie du PLA au cours du temps, des analyses thermiques par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) ont été menées dont les résultats sont rassemblés dans le tableau 4. Après 12 mois d'immersion à 25°C, les températures de fusion ont augmenté au 1^{er} chauffage mais n'ont pas évolué au 2^{ème} chauffage alors qu'une légère augmentation de l'enthalpie de cristallisation froide et de fusion est constatée. La baisse de la température de transition vitreuse (T_g) observée au 1^{er} chauffage est attribuée à la présence d'eau dans le polymère qui augmente la mobilité des chaînes [117].

Immersion (jours)		1 ^{ère} chauffe						2 ^{ème} chauffe					
		T _g (°C)	T _{cc} (°C)	ΔH _{cc} (J/g)	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)	χ _c (%)	T _g (°C)	T _{cc} (°C)	ΔH _{cc} (J/g)	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)	χ _c (%)
non vieilli		65	126	3,1	152	1,7	1,3	57	126	0,9	153	1,6	0,7
25°C	180	60	125	7	155	17,1	10,8	55	127	9,2	153	10,0	0,9
	360	61	121	16,5	157	21	4,8	57	128	8,8	153	11,4	2,8
30°C	180	64	124	11	153	18,8	8,4	58	128	4,5	151	5,5	1,1
	360	62	117	26	156	28	2,1	57	129	7,5	150	9,5	2,1
40°C	60	61,6	116	20	154	22	2,1	52	126	4	149	6	2,1
	180	51	92	35	148	36,9	2,0	51	123	15,5	146	17	1,6
50°C	15	54	107	24,3	149*	28,1	4,1	51,8	127	2,6	149	3,3	0,8
	30	47	-	-	150*	34,0	-	53	100	29,3	147*	30	0,8

Tableau 16 : Évolution des propriétés thermiques des éprouvettes de PLA vieilles à différentes températures en fonction du temps d'immersion.

Après 12 mois d'immersion à 30°C, la température de cristallisation froide a significativement baissé (- 9°C) au 1^{er} chauffage mais les températures de transition sont relativement constantes au 2^{ème} chauffage.

À 40 et 50°C, une baisse des températures de transition est observée et l'augmentation des enthalpies de fusion et de cristallisation froide est d'autant plus importante que la température d'immersion est élevée. Ces résultats indiquent la dégradation très avancée du PLA vieilli à 50°C après seulement 1 mois avec l'apparition d'un double pic de fusion au 1^{er} et au 2^{ème} chauffage (indiqué par un astérisque dans le tableau et présenté sur la Figure 52).

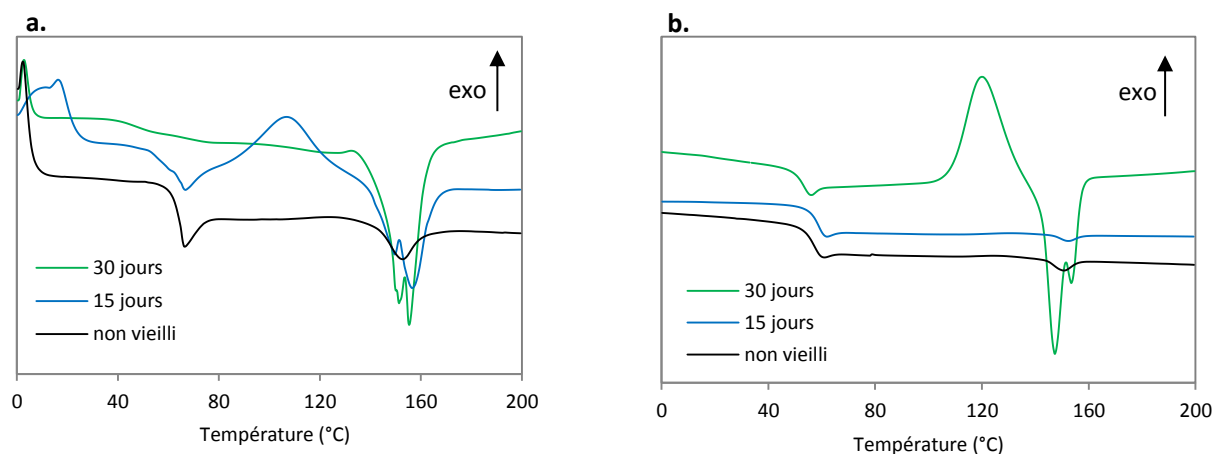


Figure 52 : Thermogrammes des éprouvettes de PLA avant et après vieillissement en eau distillée à 50°C : au 1^{er} chauffage (a) et au 2^{ème} chauffage (b).

L'apparition d'un double pic de fusion après vieillissement, déjà observé dans la littérature [214], [215], est attribué à plusieurs explications. Il peut correspondre aux phénomènes de fusion, recristallisation et refusion dans un laps de temps très court ou encore à la formation d'une population de cristaux différents avec une variation dans l'épaisseur des lamelles par exemple.

Les coupures de chaînes engendrées par l'hydrolyse des liaisons esters favorisent la mobilité et le réarrangement des chaînes dans la phase amorphe. Elles sont à l'origine du phénomène de chimi-cristallisation [115], [216], c'est-à-dire que pendant le chauffage, les chaînes ont le temps de se réorganiser augmentant ainsi les enthalpies de cristallisation froide et par conséquent les enthalpies de fusion.

Dans le cas d'une immersion à 50°C, la température proche de la température de transition vitreuse implique une augmentation plus importante de la mobilité des chaînes et donc une réorganisation. Après 30 jours, la température de transition vitreuse du PLA est devenue inférieure à la température du bain. À cet instant, le PLA n'est plus dans le même état morphologique et les résultats obtenus lors des différents essais ne sont plus exploitables pour la prédiction de la durée de vie.

Dans certains cas, comme par exemple après 360 jours à 25°C, la température de fusion a augmenté et peut être liée à l'épaississement des lamelles cristallines également provoquée par le phénomène de chimi-cristallisation [115]. Des modifications morphologiques peuvent se produire spontanément dans le cas d'un vieillissement purement physique. Elles sont également rendues possibles par vieillissement chimique. Les oligomères libérés par les coupures de chaînes ont assez de mobilité pour intégrer la phase cristalline. Les lamelles s'épaississent entraînant une augmentation de la température de fusion [217].

L'évolution du taux de cristallinité (χ_c) des chaînes PLA lors de l'hydrolyse peut être déduite à partir des enthalpies de fusion et de cristallisation froide (ΔH_{cc} et ΔH_m) comme décrit dans l'équation 5 du chapitre 2. Le taux de cristallinité du PLA est initialement très faible, compris entre 1 et 2% avant vieillissement à cause d'un refroidissement très rapide à l'issue de l'injection [218]. Au premier chauffage, le taux de cristallinité augmente un peu pour les faibles températures d'immersion après 6 mois mais diminue après 12 mois d'immersion. À 40 et 50°C, le taux de cristallinité est relativement constant.

La dégradation hydrolytique s'attaque en priorité aux zones amorphes plus accessibles aux molécules d'eau. En effet, les zones cristallines sont très peu perméables et restent relativement épargnées par l'hydrolyse, dans un premier temps. Pour des durées de vieillissement plus longues, les lamelles cristallines peuvent également être affectées par l'hydrolyse, conduisant in fine à une diminution du taux de cristallinité [25], et comme observé dans le Tableau 16.

Une autre conséquence de la réorganisation interne est l'augmentation de l'opacité des échantillons en fonction du temps de vieillissement, d'autant plus importante que le temps d'immersion est long ou que la température est élevée. Ce phénomène est lié à la réorganisation moléculaire induite par les scissions de chaîne [121], et confirmé par les analyses CES et DSC. La formation des microcavités observée au MEB peut aussi en être la cause [127]. Ces observations suggèrent que la dégradation est très faible à 25 et 30°C et confirment l'absence de changements structuraux. À 40 et 50°C, les éprouvettes ont complètement blanchi (Figure 54).

Dans cette section, nous avons montré que la dégradation du PLA dans l'eau distillée est un mécanisme complexe thermoactivé, associant plastification, hydrolyse et changements de morphologie du PLA. À température ambiante, le PLA est un biopolymère relativement stable avec une cinétique de dégradation hydrolytique très lente mais dès lors que la température augmente et se rapproche de sa température de transition vitreuse (60°C), sa cinétique de dégradation devient beaucoup plus rapide. Ceci explique en partie les raisons de sa biodégradabilité dans des conditions de compost bien spécifiques [170].

Après avoir analysé les conséquences de l'absorption de l'eau distillée sur les éprouvettes de PLA, il apparaît nécessaire d'étudier l'influence du milieu d'immersion sur la cinétique de dégradation. En effet, si l'utilisation du PLA est proposée comme alternative pour des emballages ou des applications marines, il est essentiel de mieux connaître les cinétiques et les mécanismes de dégradation en milieu marin.

2. Immersion en milieu marin

L'objectif de cette partie est de comparer les cinétiques et les modes de dégradation du PLA en fonction du milieu d'immersion. L'eau de mer est un système complexe (sels minéraux, microorganismes...) qui peut influencer la dégradation du PLA. Les éprouvettes de PLA ont donc été immergées dans des cuves d'eau de mer filtrée et renouvelée à l'IFREMER de Brest

à différentes températures (4, 25 et 40°C) ainsi que dans de l'eau de mer naturelle dans la rade de Lorient.

a. Suivi de l'absorption d'eau

De la même manière que pour l'étude de vieillissement en eau distillée, nous nous intéressons dans un premier temps au suivi de l'absorption d'eau des éprouvettes de PLA dans chacun des milieux marins, étape fondamentale pour la compréhension des modifications observées par la suite. La Figure 53 compare les cinétiques d'absorption d'eau des éprouvettes de PLA en fonction de la racine carré du temps (exprimé en $\sqrt{\text{heure}}$ ou $H^{1/2}$) pour chaque milieu (eau distillée, eau de mer naturelle et eau de mer filtrée et renouvelée). À titre d'information, la température moyenne annuelle de l'eau de mer dans la rade Lorient est estimée à environ 13,1°C.

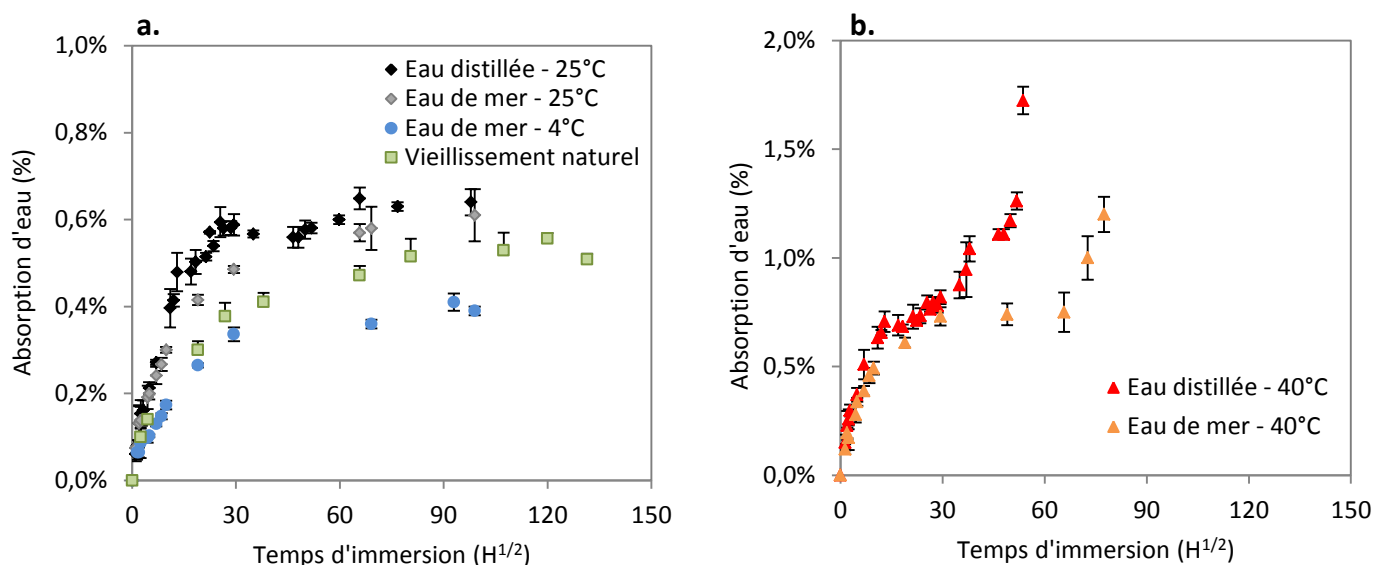


Figure 53 : Comparaison de l'absorption d'eau des éprouvettes de PLA immergées dans différents milieux à différentes températures.

Pour les faibles températures, inférieures ou égales à 25°C (Figure 53a), les courbes suivent la même tendance (comportement Fickien) avec l'apparition d'un plateau à saturation aux temps longs. À 40°C, les comportements sont également très proches aux temps courts alors que l'augmentation brutale de l'absorption d'eau apparaît 50 jours plus tard pour le PLA vieilli en eau de mer (Figure 53b).

T (°C)	milieu d'immersion	M_{∞} (%)	$D \cdot 10^{-7}$ (cm ² /s)	$D_c \cdot 10^{-7}$ (cm ² /s)
	vieillissement naturel	$0,47 \pm 0,02$	0,37	0,18
4°C	eau de mer	$0,38 \pm 0,03$	0,17	0,08
25°C	eau distillée	$0,59 \pm 0,03$	0,57	0,28
	eau de mer	$0,52 \pm 0,02$	0,54	0,26
40°C	eau distillée	$0,76 \pm 0,05$	0,75	0,37
	eau de mer	$0,74 \pm 0,03$	0,73	0,36

Tableau 17 : Tableau comparatif des valeurs de plateaux à saturation M_{∞} et des coefficients de diffusion (D et D_c).

Les valeurs à saturation (M_{∞}) semblent dépendre du milieu si l'on compare les vieillissements à 25 et 40°C (Tableau 17). Les éprouvettes immergées en eau distillée absorbent légèrement plus d'eau que celles immergées en eau de mer filtrée et renouvelée. Malgré un coefficient de diffusion très proche entre les deux milieux à 40°C, les répercussions sont toutefois non négligeables et la déviation observée après 50 jours en eau de mer peut être expliquée par une cinétique de diffusion légèrement plus lente de l'eau de mer filtrée et renouvelée. De plus, ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles trouvées dans la littérature dans le cas d'un vieillissement marin [110]. La température influence de la même manière les valeurs des plateaux à saturation ainsi que les coefficients de diffusion.

b.Observations optiques et microscopiques

Avant de caractériser plus précisément les éprouvettes vieilles en milieu marin, les échantillons ont été observés visuellement puis comparés à ceux immergés en eau distillée (Figure 54).

Après 12 mois à faibles températures (25 et 30°C), il n'y a pas de changements détectés, contrairement à 40°C où le PLA a fortement blanchi. L'évolution de l'opacité des éprouvettes, qui traduit une évolution de la microstructure, ne semble pas être due au milieu d'immersion (eau de mer ou eau distillée) mais plutôt à l'augmentation de la température.

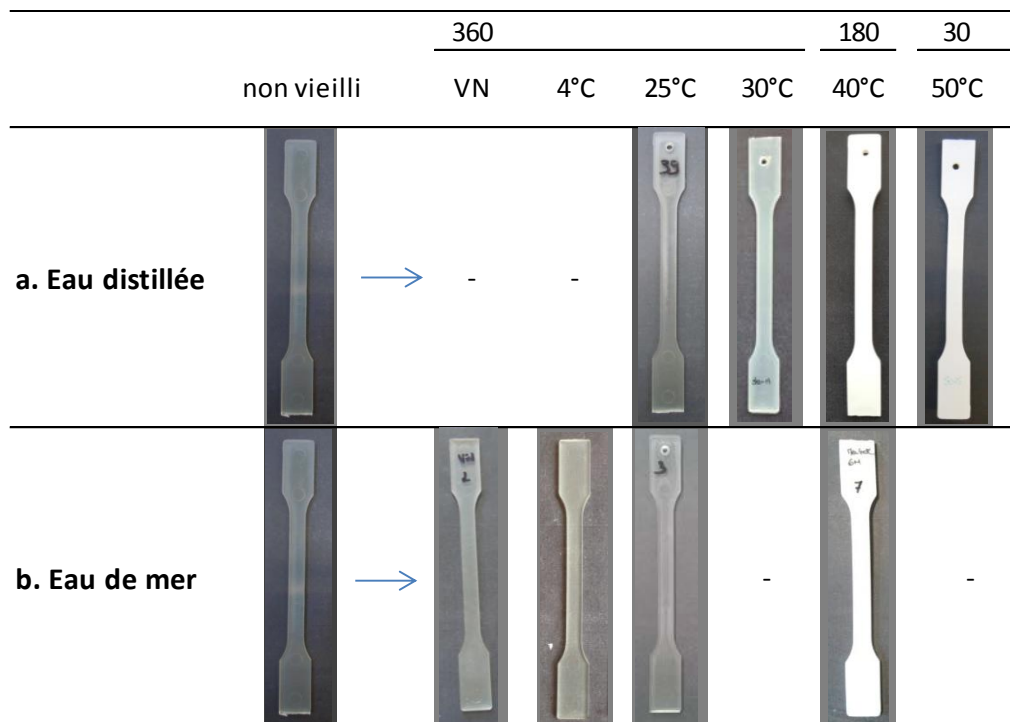


Figure 54: Évolution de l'opacité des éprouvettes de PLA en fonction du vieillissement (VN = vieillissement naturel).

L'analyse des faciès de rupture (Figure 55) d'éprouvettes vieilles en conditions naturelles pendant 12 mois présente une rupture de type ductile (apparition de filaments) comme il a déjà été observé lors du vieillissement à 25°C en eau distillée (Figure 44b). Le vieillissement en eau de mer filtrée et renouvelée à 40°C (Figure 55b) révèle un faciès de rupture présentant seulement quelques microcavités alors que le PLA vieilli en eau distillée, pour une durée d'immersion identique présente un faciès nettement plus dégradé (Figure 44c). Ceci peut d'ailleurs expliquer les variations observées de l'absorption d'eau (Figure 53b).

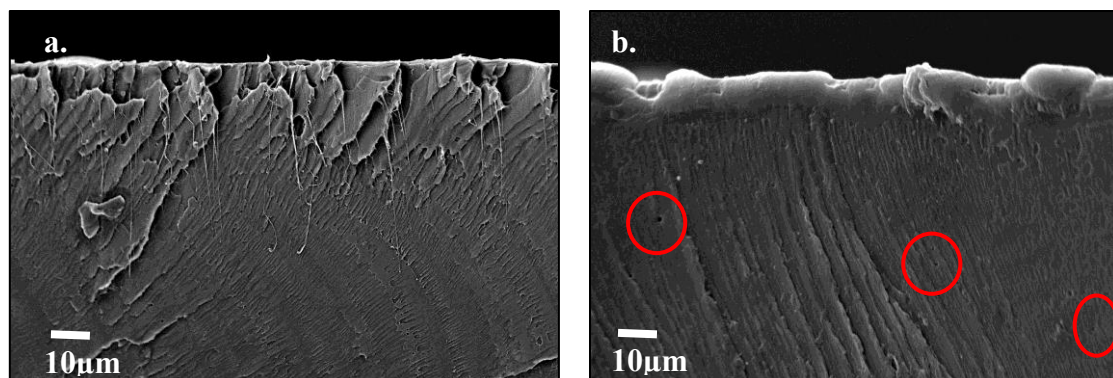


Figure 55 : Faciès de rupture des éprouvettes de PLA vieilles après 12 mois en milieu naturel (a) et après 6 mois à 40°C (b).

Ainsi, la dégradation hydrolytique du PLA semble ralentie dans le cas d'une immersion en eau de mer, phénomène déjà observé dans la littérature [148], [219].

c. Propriétés mécaniques

L'influence de l'immersion en eau de mer du PLA sur les propriétés mécaniques est examinée dans ce paragraphe par l'intermédiaire de tests de traction uniaxiale. L'étude du comportement mécanique et l'évolution des propriétés mécaniques pour chaque température et pour chaque milieu sont analysées.

i. Étude du comportement mécanique

La Figure 56 décrit les comportements mécaniques des éprouvettes de PLA immergées pendant 12 mois pour les faibles températures et 6 mois à 40°C. Les courbes de comportement correspondent aux tests réalisés à l'état mouillé et à l'état sec.

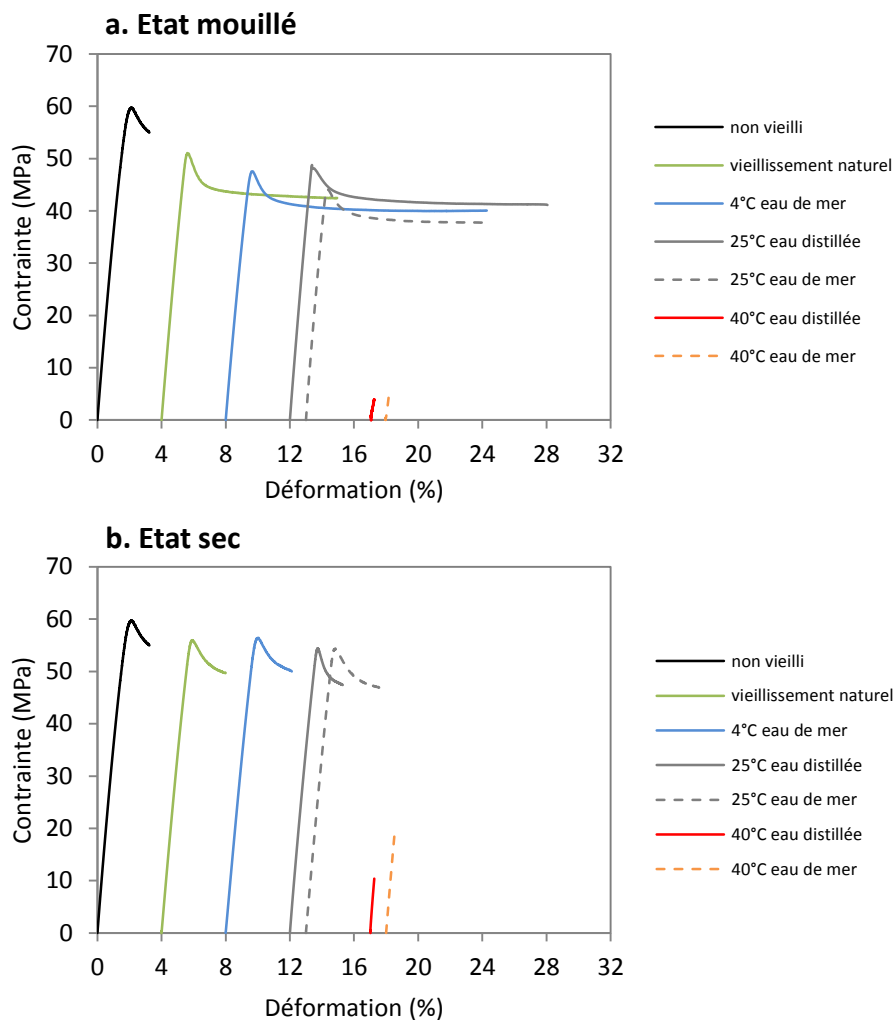


Figure 56 : Comportement mécanique des éprouvettes de PLA vieilles pendant 12 mois en eau de mer naturelle, à 4 et 25°C en eau de mer filtrée et renouvelée, à 25°C en eau distillée et pendant 6 mois à 40°C : à l'état mouillé (a) et à l'état sec (b).

À l'état mouillé et pour les faibles températures, le PLA est moins résistant alors que la ductilité a nettement augmenté. Après une immersion de 12 mois à 25°C, la ductilité du PLA vieilli en eau distillée à 25°C est supérieure à celle du PLA vieilli en eau de mer filtrée et renouvelée, ce qui peut être expliqué par une absorption d'eau supérieure. Après séchage, les comportements mécaniques sont tous très proches traduisant un effet de plastification, réversible.

La différence entre les deux milieux d'immersion est plus marquée pour les éprouvettes de PLA immergées pendant 6 mois à 40°C, confirmant ainsi les observations MEB. Dans les deux cas, le comportement du PLA est devenu fragile, mais la contrainte à la rupture est quasiment deux fois plus élevée pour le PLA vieilli en mer. Lors de ces tests, le PLA n'était pas dans le même état du fait d'une différence de prise de masse. En effet, dans le cas du vieillissement en eau distillée et après 180 jours d'immersion, le PLA a absorbé beaucoup plus d'eau, entraînant plus de dommages pour l'éprouvette immergée en eau distillée que pour celle immergée en eau de mer, pour laquelle l'absorption brutale n'a pas encore eu lieu. Le vieillissement est donc plus rapide en eau distillée mais la température semble ici être le paramètre le plus influant sur la cinétique de dégradation du PLA.

ii. Évolution des propriétés mécaniques

Le tableau 6 réunit l'ensemble des propriétés mécaniques des éprouvettes de PLA pour chaque température étudiée, dans chaque milieu d'immersion. Les températures de 30 et 50°C font référence au premier paragraphe de cette partie.

Les modules d'Young sont constants après 12 mois d'immersion en conditions naturelles, à 4°C et à 25°C. Cependant, après 6 mois à 40°C, ils augmentent de 16% et 27%, pour les éprouvettes vieilles en eau distillée et eau de mer filtrée et renouvelée respectivement. Le PLA est devenu plus rigide dans le cas de l'immersion en eau de mer.

Les contraintes à la rupture des éprouvettes de PLA vieilles aux faibles températures sont sensiblement les mêmes, environ 10% de variation alors que l'allongement à la rupture diffère d'un milieu à l'autre. Pour le vieillissement naturel et le vieillissement en mer à 4°C, elle a progressé de plus de 30% alors que pour le vieillissement à 25°C, elle a diminué dans les deux milieux.

Milieu	Immersion (jours)	E (MPa)	Évolution (%)	σ_b (MPa)	Évolution (%)	ε (%)	Évolution (%)
non vieilli		3487 \pm 127		55 \pm 3,4		3,4 \pm 0,8	
vieillissement naturel	360	3590 \pm 28	+ 3	49 \pm 0,6	- 10	5,0 \pm 1,6	+ 47
4°C eau de mer	360	3606 \pm 158	+ 3	49 \pm 0,9	- 10	4,4 \pm 0,4	+ 29
25°C eau distillée	360	3753 \pm 49	+ 8	47,1 \pm 1,2	- 14	3,1 \pm 1,4	- 10
25°C eau de mer	360	3688 \pm 54	+ 6	49,9 \pm 3,4	- 9	2,8 \pm 0,5	- 18
30°C eau distillée	360	3585 \pm 54	+ 3	45 \pm 2	- 18	1,3 \pm 0,1	- 61
40°C eau distillée	180	4032 \pm 125	+ 16	8,0 \pm 2,5	- 85	0,3 \pm 0,1	- 91
40°C eau de mer	180	4427 \pm 293	+ 27	16,5 \pm 1,9	- 70	0,4 \pm 0,1	- 88
50°C eau distillée	15	3432 \pm 205	- 2	50,3 \pm 1,5	- 8	1,7 \pm 0,03	- 50

Tableau 18 : Évolution des propriétés mécaniques des éprouvettes de PLA.

À 40°C, la perte la plus importante de la contrainte à la rupture (85%) concerne le PLA vieilli en eau distillée, contre une diminution de 70% en eau de mer, alors que la déformation est sensiblement la même.

La nature du milieu d'immersion semble donc affecter les propriétés mécaniques du PLA et la cinétique de dégradation. La perte des propriétés, plus rapide en eau distillée, a déjà été observée dans la littérature [148], [219]. Des paramètres comme l'absence de sels minéraux ou encore le pH plus faible de l'eau distillée, environ 6 contre 8 pour de l'eau de mer, peuvent faciliter la diffusion de l'eau au sein du polymère [220], accélérant alors la cinétique de dégradation. L'étude des masses molaires permettra de confirmer cette hypothèse.

d. Évolution des masses molaires

Les masses molaires moyennes en nombre et en poids \bar{M}_n et \bar{M}_w sont répertoriées dans le tableau 19 ainsi que les indices de polymolécularité.

Les masses molaires ont plus diminué dans le cas du PLA vieilli en conditions naturelles que dans celui vieilli en eau de mer à 4°C. Cette différence peut expliquer l'augmentation de la déformation à la rupture plus importante dans le cas du vieillissement naturel (Tableau 18), expliquée par une plus grande mobilité des chaînes.

			\bar{M}_n (g.mol ⁻¹)	\bar{M}_w (g.mol ⁻¹)	IP
Non vieilli		0	130 000	180 000	2,0
Vieillissement naturel		360	94 720	155 400	1,6
4°C	Eau de mer	360	124 300	170 000	1,4
25°C	Eau distillée	360	115 100	159 100	1,5
	Eau de mer	360	95 600	133 300	1,4
40°C	Eau distillée	180	26 400	40 900	1,6
	Eau de mer	180	18 000	35 000	1,9

Tableau 19 : Évolution des masses molaires moyenne en nombre \bar{M}_n , en poids \bar{M}_w et de l'indice de polymolécularité (IP).

À 25 et 40°C, les masses molaires sont légèrement plus faibles en milieu marin, mais sont globalement du même ordre de grandeur. En effet, à 40°C et après 6 mois, \bar{M}_n et \bar{M}_w ont diminué de 65 et de 73% pour les échantillons en immersion dans l'eau distillée contre 75 et 77% pour ceux immergés en eau de mer, respectivement. Cependant, l'indice de polymolécularité est différent, inférieur dans le cas du vieillissement en eau distillée à 40°C, ce qui laisse supposer que les cinétiques de scissions de chaînes sont différentes. La Figure 57 confirme une dégradation plus précoce dans le cas du vieillissement en eau distillée avec un nombre moyen de coupure de chaînes qui augmente plus rapidement. Ce décalage d'environ 40 jours peut expliquer le phénomène observé dans le cas du suivi de l'absorption d'eau. Au final et malgré ce décalage, les valeurs de n_t sont très proches.

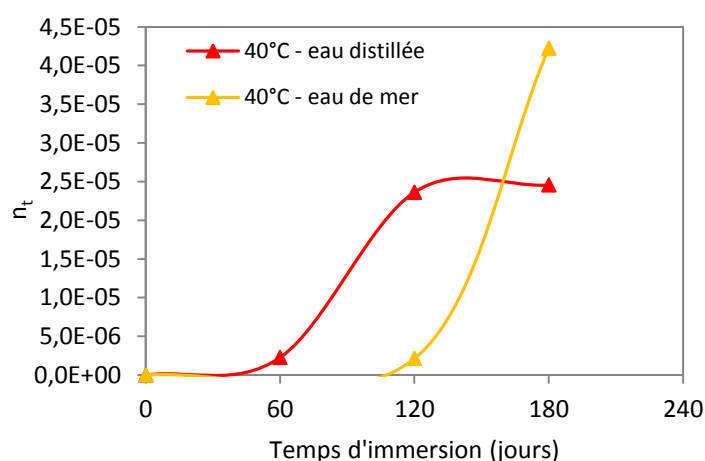


Figure 57 : comparaison du nombre moyen de coupure de chaînes n_t en fonction du temps et du milieu d'immersion à 40°C.

De plus, les dosages de groupements acides révèlent une quantité d'acide supérieure dans le cas du PLA vieilli à 40°C en eau distillée que pour celui vieilli en eau de mer, ce qui confirme les résultats précédents.

e. Propriétés thermiques

L'analyse des propriétés thermiques des éprouvettes est un moyen pour analyser les changements occasionnés par les différents types de vieillissement comme par exemple l'évolution de la morphologie. Le tableau 8 représente l'évolution des températures de transition, des enthalpies de fusion et de cristallisation froide, de la cristallinité au premier et au deuxième chauffage.

Après 12 mois d'immersion en conditions naturelles (VN) et à 4°C en eau de mer filtrée et renouvelée, malgré une baisse de la température de transition vitreuse due à la présence d'eau, il n'y a pas de changements notables détectés. Au premier chauffage, le taux de cristallinité est quant à lui supérieur pour le PLA vieilli en eau de mer naturelle et peut s'expliquer par un phénomène de post-cristallisation facilité par la diminution de la masse molaire (Tableau 19).

Milieu	Immersion (jours)	1 ^{ère} chauffe							2 ^{ème} chauffe					
		T _g (°C)	T _{cc} (°C)	ΔH _{cc} (J/g)	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)	χ _c (%)		T _g (°C)	T _{cc} (°C)	ΔH _{cc} (J/g)	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)	χ _c (%)
non vieilli		65	126	1,7	152	3,1	1,5		57	126	0,9	150	1,6	0,7
VN M	360	61	120	1	151	15	14,6		51	124	5	148	5,2	0,6
4°C M	360	57	124	8	152	9,1	1,7		56	128	6	151	6,9	0,6
25°C Ed	360	61	121	16,5	157	21	4,7		57	128	8,8	153	11,4	2,8
M	360	56	117	13	150	21,3	8,7		55	123	15,6	150	16,5	1,0
40°C Ed	180	51	92	34,5	148	36,9	2,6		51	122	15	146	16	1,5
M	180	62	105	34,1	154	35,8	1,8		51	122	19,8	147	21,4	1,6

Tableau 20 : Évolution des températures de transition, des enthalpies de fusion et de cristallisation froide, et du taux de cristallinité au 1^{er} et au 2^{ème} chauffage (avec VN = vieillissement naturel, M = eau de mer et Ed = eau distillée).

Après un vieillissement à 25°C, les résultats obtenus au 1^{er} chauffage diffèrent entre les deux milieux avec une différence non négligeable de la température de transition vitreuse et de la température de cristallisation froide. Au 2^{ème} chauffage, les différences sont nettement moins significatives. À 40°C, une différence de 9°C est observée au premier chauffage entre le PLA vieilli en eau distillée et en eau de mer, de même que pour les autres températures de transition (T_{cc} et T_m). Après 180 jours d'immersion, la quantité d'eau absorbée n'est pas la

même, la dégradation induite est donc plus importante expliquant la baisse de la T_g plus importante dans le cas du PLA vieilli en eau distillée. Néanmoins, au deuxième chauffage les résultats sont très proches, avec une enthalpie de fusion légèrement plus élevée pour le PLA vieilli en eau distillée.

3. Bilan

Le vieillissement naturel du PLA en eau de mer ainsi que le vieillissement accéléré du PLA en eau distillée et en eau de mer, filtrée et renouvelée, ont été étudiés à différentes températures. Dès lors que le PLA est immergé dans un milieu aqueux tel que de l'eau distillée ou l'eau de mer, il absorbe de l'eau selon un comportement de type Fickien avec l'apparition d'un plateau à saturation. Il peut absorber jusqu'à environ 0,8% sans entraîner de modifications irréversibles. Pour les températures les plus élevées, une déviation du comportement Fickien est observée, synonyme d'endommagement. D'une manière générale, le PLA absorbe plus d'eau que les polyoléfines [108], [112] mais nettement moins que certains polyamides [34].

De plus, l'absorption d'eau est contrôlée par la diffusion qui est elle-même dépendante de la température. Le premier mécanisme de vieillissement identifié est la plastification du PLA. Les conséquences sont la diminution de la T_g au premier chauffage indiquant une augmentation de la mobilité moléculaire et l'augmentation du comportement ductile accompagnée d'une baisse de la contrainte à la rupture sur les tests réalisés à l'état mouillé. Au 2^{ème} chauffage et après séchage, les propriétés initiales du PLA sont retrouvées jusque 12 mois d'immersion, indiquant une dégradation réversible pour les températures d'immersion inférieures ou égales à 25°C. Le vieillissement n'est donc pas accéléré pour ces faibles températures.

Le deuxième mécanisme identifié, pour des temps plus longs ou des températures plus élevées, est l'hydrolyse des liaisons esters du PLA [211]. Concernant le vieillissement naturel et le vieillissement accéléré aux faibles températures, le suivi des masses molaires indique l'apparition de coupures de chaînes mais celles-ci ne sont pas assez nombreuses pour entraîner des changements notables à l'échelle macroscopique. Les deux mécanismes identifiés sont donc en compétition après 12 mois d'immersion pour les températures inférieurs ou égales à 25°C.

Après 6 mois à 40°C et seulement 1 mois à 50°C, l'hydrolyse du PLA apparaît et les scissions de chaînes sont d'autant plus rapides que la température est élevée. L'analyse des comportements mécaniques révèle un comportement de plus en plus fragile, même après séchage. Le non-retour aux propriétés initiales du PLA indique que la dégradation est devenue irréversible, confirmée par les résultats CES et DSC. Ce mécanisme de scissions de chaînes fragilise sensiblement le polymère jusqu'à un certain seuil à partir duquel les propriétés mécaniques chutent très rapidement. La masse molaire critique ainsi identifiée est d'environ 40 kg.mol⁻¹. Par ailleurs, la fragilisation du PLA est observée simultanément à l'augmentation brutale de l'absorption d'eau. De plus, un phénomène de dégradation hétérogène de type autocatalyse traduit par la formation de microcavités à cœur est observé après une immersion à 50°C. La cristallinité a augmenté due à un processus de chimi-cristallisation [48,49] expliquant l'augmentation de la rigidité des éprouvettes. C'est un phénomène chimique associé au réarrangement des chaînes plus courtes du PLA pendant le premier chauffage, augmentant ainsi les enthalpies de cristallisation froide et de fusion. En effet, le processus de scissions de chaînes se produit uniquement dans la phase amorphe, libérant des oligomères qui ont plus de place pour se réorganiser [20].

Les mécanismes de dégradation ayant été identifiés, le deuxième objectif de cette partie était d'étudier l'influence du milieu d'immersion sur la cinétique de dégradation du PLA. La comparaison des résultats obtenus après immersion en eau distillée, en eau de mer naturelle, et en eau de mer filtrée et renouvelée indique que la dégradation est plus rapide en eau distillée. À 25°C, il n'y a quasiment pas d'influence du milieu sur la cinétique de dégradation. Néanmoins, après 180 jours à 40°C, le PLA immergé en eau distillée a absorbé l'eau plus rapidement que celui immergé en eau de mer induisant des endommagements précoces, ce qui est confirmé par les différences de faciès de rupture observés au MEB et les propriétés mécaniques. La différence entre les deux milieux est principalement liée aux sels minéraux absents en eau distillée ainsi qu'à un pH plus faible, accélérant la cinétique de dégradation via le processus d'hydrolyse.

Enfin, pour conclure sur cette première partie et malgré une légère influence du milieu d'immersion, la température semble être le principal paramètre qui accélère la cinétique de dégradation. La dégradation du PLA est donc un système thermoactivé. Après avoir analysé l'influence du milieu, l'influence de la géométrie sur les mécanismes et la cinétique de dégradation du PLA est également étudiée.

III. Influence de la géométrie sur la cinétique de dégradation

Dans cette partie, l'influence de la géométrie sur la cinétique de dégradation du PLA est étudiée. En effet, il s'agit d'un paramètre capable de favoriser la dégradation. Des films d'environ 200 μm d'épaisseur ont donc été immergés dans les mêmes conditions que les éprouvettes : eau distillée, eau de mer naturelle, eau de mer filtrée et renouvelée, à différentes températures. L'évolution des propriétés physico-chimiques, mécaniques et thermiques des films est présentée et les résultats sont comparés à ceux obtenus pour les éprouvettes. Le cas particulier des fibres est également abordé en annexe.

1. Immersion en eau distillée

a. Suivi de l'absorption d'eau

Dans le but de faciliter la compréhension des différents essais, l'influence de la géométrie du PLA sur sa cinétique de dégradation est préalablement étudiée en eau distillée. De même que pour les éprouvettes, l'absorption d'eau est le premier paramètre à prendre en compte. Dans le cas des films, son suivi est très complexe et des précautions doivent être prises car un mauvais séchage ou encore un temps avant la pesée trop long peut fausser les résultats.

La Figure 58 représente l'évolution de l'absorption d'eau des films de PLA vieillis en eau distillée à différentes températures. Les tendances sont sensiblement les mêmes que celles observées dans le paragraphe précédent pour les éprouvettes. Le comportement de l'eau est de type Fickien avec l'apparition d'un plateau à saturation bien défini à 25 et 30°C. Une déviation du comportement est également notable à 40 et 50°C. De plus, en superposant les courbes présentées sur la figure 17 et celles obtenues à la figure 1, l'augmentation brutale de l'absorption d'eau du PLA vieilli à 40 et 50°C se produit après les mêmes temps d'immersion. La géométrie de l'échantillon n'influence pas la cinétique de dégradation.

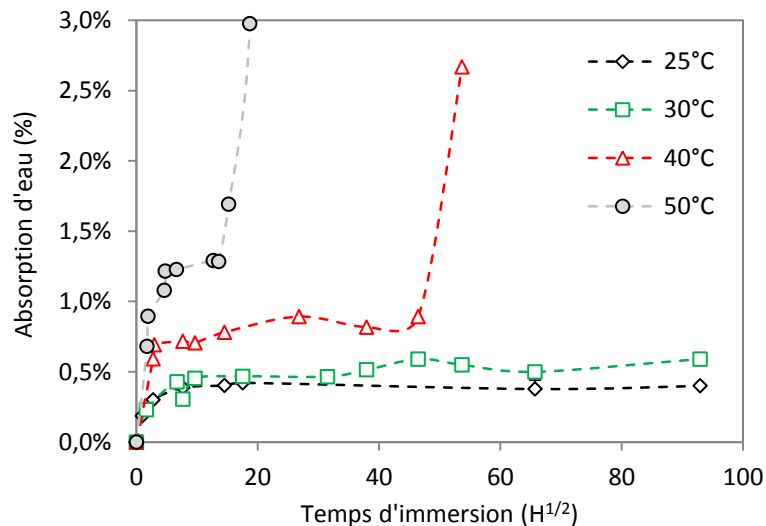


Figure 58 : Évolution de l'absorption d'eau en fonction de la racine carrée du temps des films de PLA vieillis à différentes températures en immersion en eau distillée.

Cependant, si l'on compare les valeurs des plateaux à saturation obtenues pour les films et les éprouvettes (Tableau 21), des variations sont observées.

T°C	Film	Éprouvette
25°C	0,37 ± 0,02	0,59 ± 0,03
30°C	0,52 ± 0,09	0,62 ± 0,03
40°C	0,87 ± 0,05	0,76 ± 0,03
50°C	1,27 ± 0,02	1,01 ± 0,02

Tableau 21 : Comparaison des valeurs de plateau à saturation M_{∞} .

À 25 et 30°C, les valeurs sont légèrement inférieures contrairement à 40 et 50°C où les valeurs à saturation des plateaux transitoires sont sensiblement supérieures. Les coefficients de diffusion n'ont pas été déterminés en raison du manque de données aux temps courts, correspondant à la partie linéaire de la courbe. Des essais de gravimétrie d'adsorption de vapeur d'eau (DVS), beaucoup plus précis dans cette région, sont en cours sur des films et devraient nous révéler les valeurs des coefficients de diffusion pour chaque température. Théoriquement, la diffusion de l'eau est indépendante de la géométrie.

Malgré les différences de M_{∞} , la géométrie ne semble pas influencer notablement la cinétique de dégradation du PLA. Les augmentations brutales d'absorption d'eau observées pour les

plus hautes températures, synonyme d'endommagements du polymère, se produisent au même moment pour les films et les éprouvettes.

b. Analyses optiques et microscopiques

Après chaque prélèvement, les échantillons séchés sont observés visuellement. Sur la Figure 59, il est possible de suivre l'évolution de l'aspect des films de PLA au cours du vieillissement en fonction de la température. Comme pour les éprouvettes, une immersion à 25°C pendant 12 mois n'engendre pas de modifications significatives (non présenté ici). À 30°C, une légère augmentation de l'opacité peut être notée sur le film vieilli après 12 mois. Pour les plus hautes températures, le changement est significatif d'autant plus rapidement que la température est élevée.

Ce blanchiment des films est attribué au même phénomène que ceux énoncés précédemment pour les éprouvettes (paragraphe II.1.d). En poursuivant la démarche d'analyse visuelle du PLA après vieillissement, il paraît intéressant d'observer leur microstructure. Les clichés suivants représentent les faciès de rupture des films dans l'azote liquide.

Après vieillissement à 25 et 30°C, aucun changement morphologique n'est détectable. Concernant la figure 60d, des microcavités se sont formées mais nettement moins que pour les éprouvettes vieilles après 6 mois à 40°C.

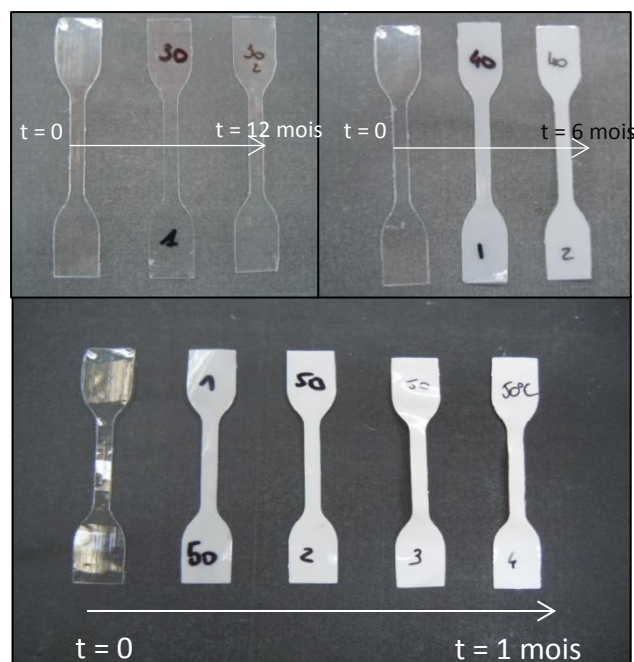


Figure 59 : Évolution de l'aspect visuel des films de PLA vieillis en eau distillée après 12 mois à 30°C, 6 mois à 40°C et 1 mois à 50°C.

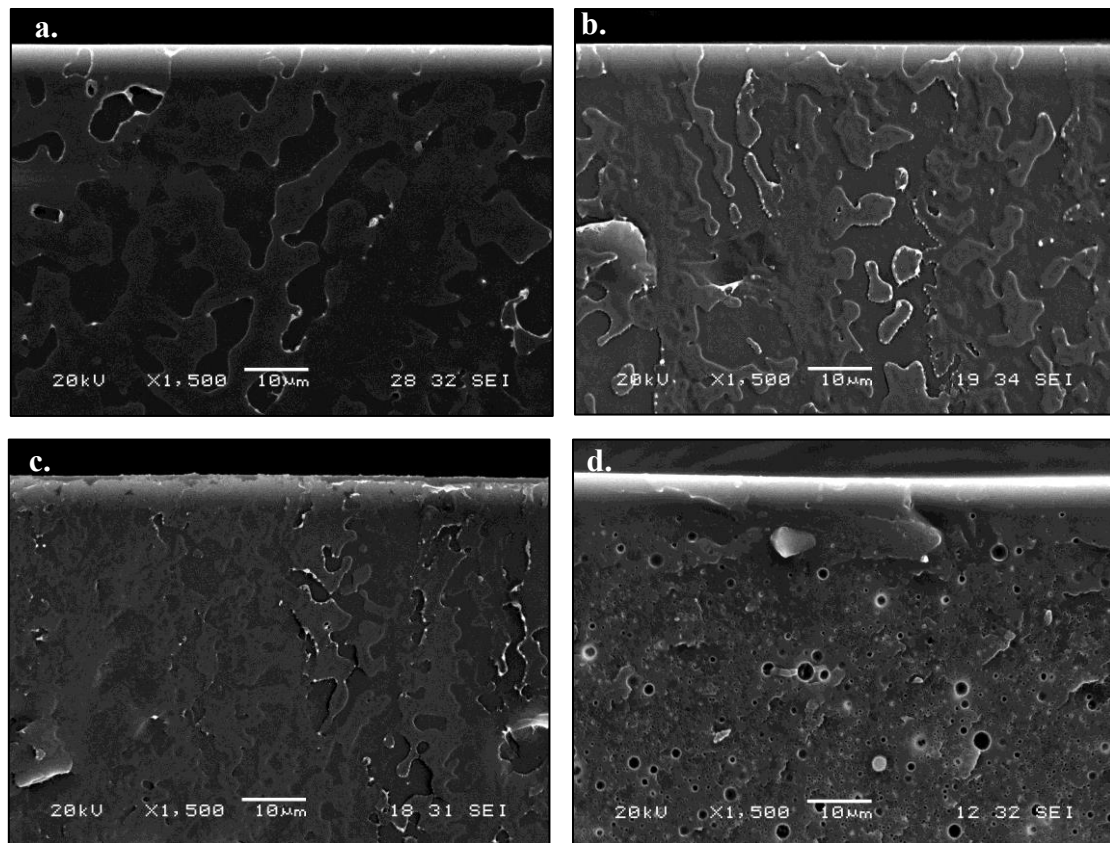


Figure 60 : Faciès de rupture des films avant vieillissement (a), et après immersion en eau distillée après 12 mois à 25°C (b), 12 mois à 30°C (c) et 6 mois à 40°C (d).

Le changement le plus significatif concerne les films vieillis à 50°C. En effet, les 3 clichés MEB suivants (Figure 61) montrent l'évolution du faciès de rupture des films après 5, 15 et 30 jours d'immersion.

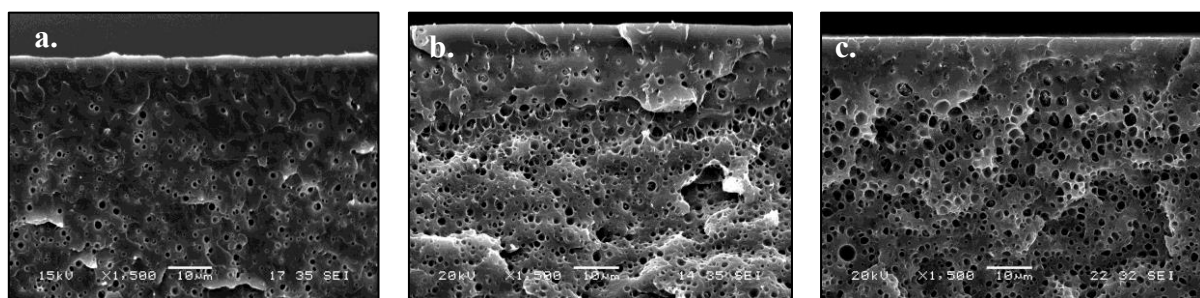


Figure 61 : Évolution du faciès de rupture des films de PLA vieillis après 5 (a), 15 (b) et 30 jours (c).

Le nombre et la taille des trous augmentent au fur et à mesure du temps d'immersion et après seulement 30 jours, le film est devenu très cassant et s'émiette au toucher. Néanmoins, le degré d'avancement de la dégradation semble moins prononcé pour le film si l'on compare avec le cliché MEB obtenu dans les mêmes conditions pour l'éprouvette (Figure 44d). Enfin, il est important de noter que les films de 200 µm d'épaisseur subissent également une

dégradation à cœur. Les conséquences sur les performances mécaniques des films sont présentées dans le paragraphe suivant.

c. Propriétés mécaniques

i. Comparaison du comportement mécanique

La Figure 62 présente une comparaison des comportements mécaniques des films de PLA vieilliss dans les mêmes conditions que les éprouvettes : 12 mois à 25 et 30°C, 6 mois à 40°C et seulement 15 jours à 50°C. Avant vieillissement, les films de PLA sont moins résistants que les éprouvettes mais légèrement plus ductiles. La mise en œuvre des films, réalisés par extrusion calandrage, explique cette légère variation car les chaînes macromoléculaires sont plus orientées que dans les éprouvettes réalisées par injection. Après vieillissement et en fonction de la température, les comportements mécaniques sont globalement très proches. Néanmoins, quelques différences peuvent être révélatrices d'une dégradation plus précoce pour les éprouvettes.

À l'état mouillé, la ductilité est plus importante pour les éprouvettes vieilles pendant 12 mois à 25 et seulement 15 jours à 50°C. La plus grande mobilité moléculaire peut être expliquée par une quantité d'eau plus importante dans les éprouvettes favorisant ainsi la plastification du polymère ou bien par des coupures de chaînes entraînant une diminution de la masse molaire du PLA. À l'état sec, alors que les éprouvettes sont devenues fragiles après 12 mois à 30°C, 6 mois à 40°C et 15 jours à 50°C, seuls les films vieilliss à 40°C présentent un caractère fragile. La dégradation est donc plus rapide dans le cas des éprouvettes que dans le cas des films.

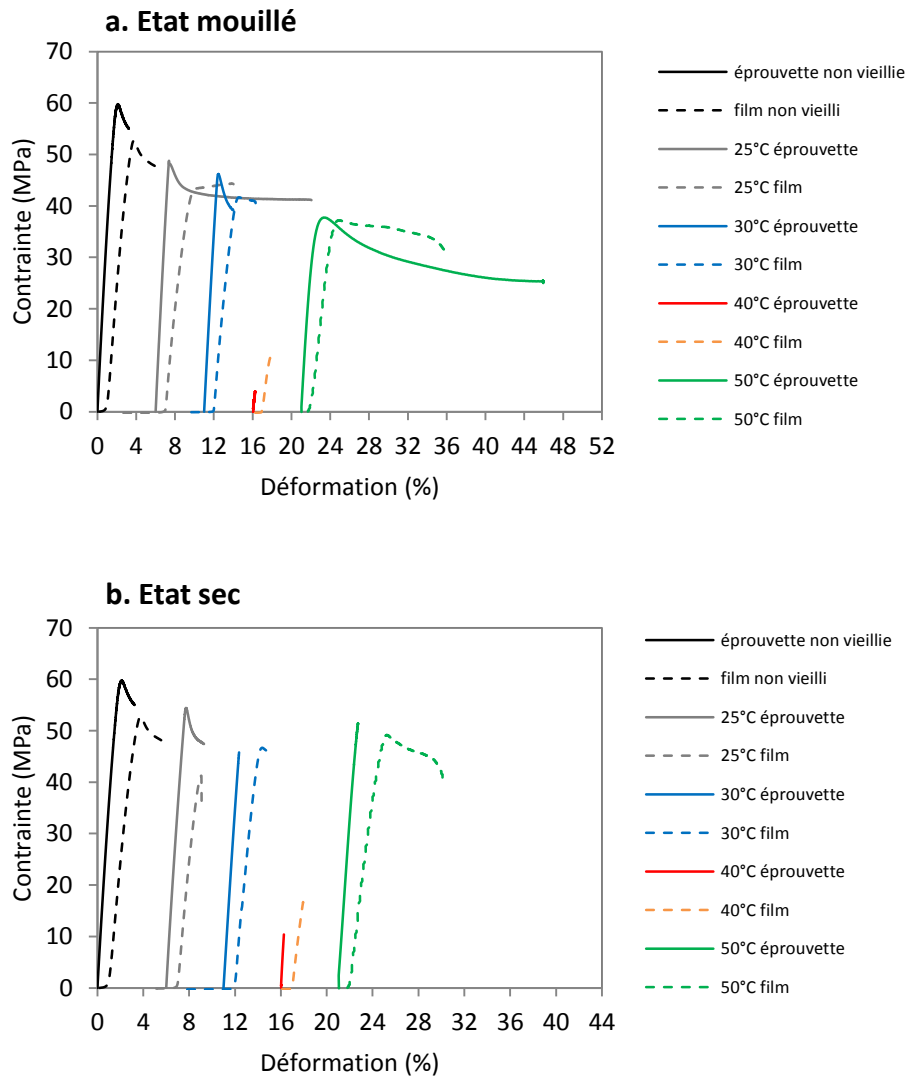


Figure 62 : Évolution du comportement mécanique des films de PLA en comparaison avec les éprouvettes vieillis pendant 12 mois à 25 et 30°C, 6 mois à 40°C et 15 jours à 50°C : à l'état mouillé (a) et à l'état sec (b).

ii. Évolution des propriétés mécaniques

Le Tableau 22 présente l'évolution des propriétés mécaniques, après séchage pour chaque géométrie en fonction du temps d'immersion. Les propriétés initiales étant différentes, nous nous focaliserons sur leur évolution. Pour les hautes températures (40 et 50°C), le module d'Young augmente dans un premier temps avant de diminuer avec le temps d'immersion avec une baisse plus marquée pour les films. L'évolution des contraintes à la rupture est similaire pour chaque température avec une perte plus importante pour les éprouvettes vieilles à 40°C.

	Milieu	Immersion	E (MPa)	Évolution (%)	σ_b (MPa)	Évolution (%)	ε (%)	Évolution (%)
	éprouvette	non vieilli	3487 \pm 127		55 \pm 3,4		3,4 \pm 0,8	
	film		2483 \pm 115		53,1 \pm 2,0		6,4 \pm 0,9	
25°C	éprouvette	360	3753 \pm 49	+ 8	47,1 \pm 1,2	- 14	3,1 \pm 1,4	- 10
	film	360	2569 \pm 109	+ 3	50,1 \pm 2,5	- 6	3,4 \pm 0,5	- 47
30°C	éprouvette	360	3585 \pm 54	+ 3	45 \pm 2	- 18	1,3 \pm 0,09	- 61
	film	360	2939 \pm 142	+ 18	46,3 \pm 2,4	- 13	2,9 \pm 0,3	- 55
40°C	éprouvette	180	4032 \pm 125	+ 16	8,0 \pm 2,5	- 85	0,3 \pm 0,1	- 91
	film	180	1799 \pm 250	- 27	14,7 \pm 2,8	- 73	0,9 \pm 0,02	- 86
50°C	éprouvette	15	3432 \pm 205	- 2	50,3 \pm 1,5	- 8	1,7 \pm 0,03	- 50
	film	15	1939 \pm 140	-22	48,9 \pm 1	- 8	8,1 \pm 2,0	+ 26

Tableau 22: Comparaison des propriétés mécaniques entre les films et les éprouvettes.

L'évolution de la déformation à la rupture diffère à 25°C mais la principale différence est observée à 50°C. Après seulement 15 jours d'immersion à 50°C, l'allongement des éprouvettes de PLA a diminué de 50% alors que pour les films, il a augmenté de 26%. L'effet autocatalytique des éprouvettes vieilles à cette température, mis en avant au 1^{er} paragraphe, peut expliquer cette différence significative et serait plus important dans l'échantillon plus épais.

Cependant, lorsque l'on s'intéresse à l'évolution des masses molaires moyennes en nombre (\bar{M}_n) des films vieillis à 50°C (Figure 63), il n'y a pas de différence significative. Il est intéressant de rappeler que les fragments prélevés pour ces analyses sont représentatifs de la totalité de l'échantillon. À 40°C, \bar{M}_n diminue progressivement avec le temps d'immersion pour les films de PLA contrairement aux éprouvettes où la diminution est plus rapide après 4 mois et est quasiment constante après 6 mois. À 25 et 30°C, il n'y a pas de différence significative entre les films et les éprouvettes. De plus, le nombre de coupures de chaînes n_t des films (non présenté ici) est très proche de ceux obtenus à la Figure 50b.

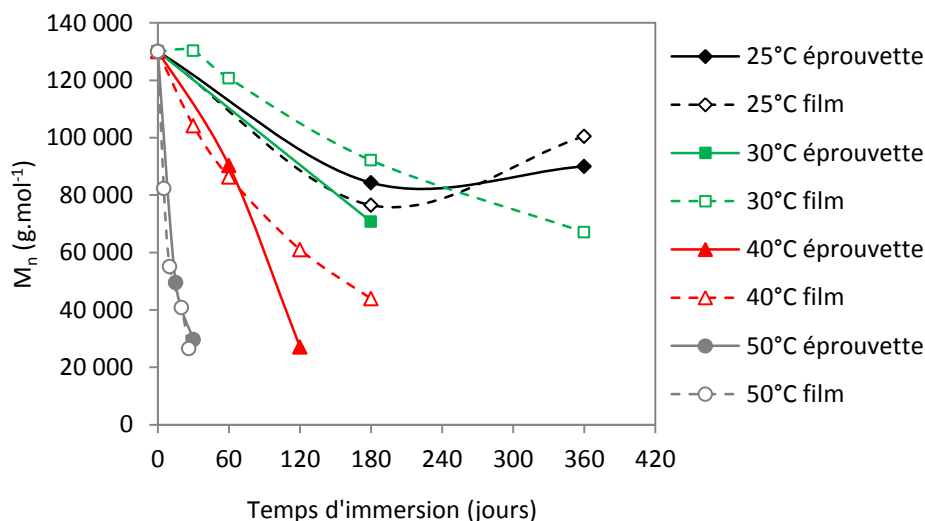


Figure 63 : Évolution des masses molaires en fonction du temps et de la géométrie à différentes températures.

Le suivi de la masse molaire moyenne en nombre n'a pas permis de mettre en avant une cinétique de dégradation plus rapide pour l'une ou l'autre des géométries étudiées. À 40°C, les coupures de chaînes sont plus importantes après 4 mois d'immersion pour les éprouvettes mais des essais complémentaires doivent être réalisés avant de conclure sur cette partie.

d. Propriétés thermiques

La comparaison des températures de transition et des enthalpies est établie dans le tableau 11. Quelques différences sont notables comme la baisse de la T_g (mesurée au deuxième chauffage) pour les échantillons vieillis à 30°C plus importante pour les films ou encore l'apparition d'un double pic de fusion pour les films vieillis à 40°C pendant 6 mois (astérisque).

Le taux de cristallinité global n'évolue pas ou peu, à part à 50°C où pour les deux géométries, une nette augmentation est observée (Figure 64a). Des essais de diffraction des rayons X réalisés seulement sur les films (Figure 64b) sont en accord avec les résultats de DSC. À faible température, le PLA est quasiment amorphe impliquant l'absence de pics de diffraction, malgré un décalage observé pour le film vieilli à 30°C. Par contre à 50°C, deux pics apparaissent avec une forte intensité à environ $2\theta = 16$ et 18° .

Immersion (jours)			1 ^{ère} chauffe						2 ^{ème} chauffe					
			T _g (°C)	T _{cc} (°C)	ΔH _{cc} (J/g)	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)	χ _c (%)	T _g (°C)	T _{cc} (°C)	ΔH _{cc} (J/g)	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)	χ _c (%)
non vieilli	Ep		65	126	1,7	152	3,1	1,5	57	126	0,9	153	1,6	0,7
	F		60	126	0,3	148	0,8	0,5	55	125	0,4	149	0,6	0,2
25°C	360	Ep	61	121	16,5	157	21	4,8	57	128	8,8	153	11,4	2,8
	360	F	63	124	6,8	150	8,8	2,4	53	123	1,02	150	2,3	0,2
30°C	360	Ep	62	117	26	156	28	2,1	57	129	7,5	150	9,5	2,1
	360	F	59	116	22	148	22,4	0,8	49	124	2,0	147	2,6	0,6
40°C	180	Ep	51	92	35	148	36,9	2,0	51	123	15,5	146	17	1,6
	180	F	52	83	32,6	143*	33	0,4	50	123	7,7	145	8,0	0,4
50°C	15	Ep	54	107	24,3	149*	28,1	4,1	51,8	127	2,6	149	3,3	0,8
	15	F	51	106	21,8	148*	27,8	6,4	54	127	0,4	150	1,3	0,9

Tableau 23 : Évolution des températures de transitions, des enthalpies de cristallisation froide et de fusion, et de taux de cristallinité au 1er et au 2ème chauffage. (Ep = éprouvette et F = film).

Dans la littérature, ces deux pics ont déjà été observés dans le cas d'un PLA vieilli dans une solution de PBS à 37°C pendant 60 semaines et sont attribués à la formation d'une structure cristalline de type P(D)LA et P(L)LA [127]. À 40°C et après 6 mois, la formation du pic à 16° commence et semble indiquer un début de mouvements au sein du polymère.

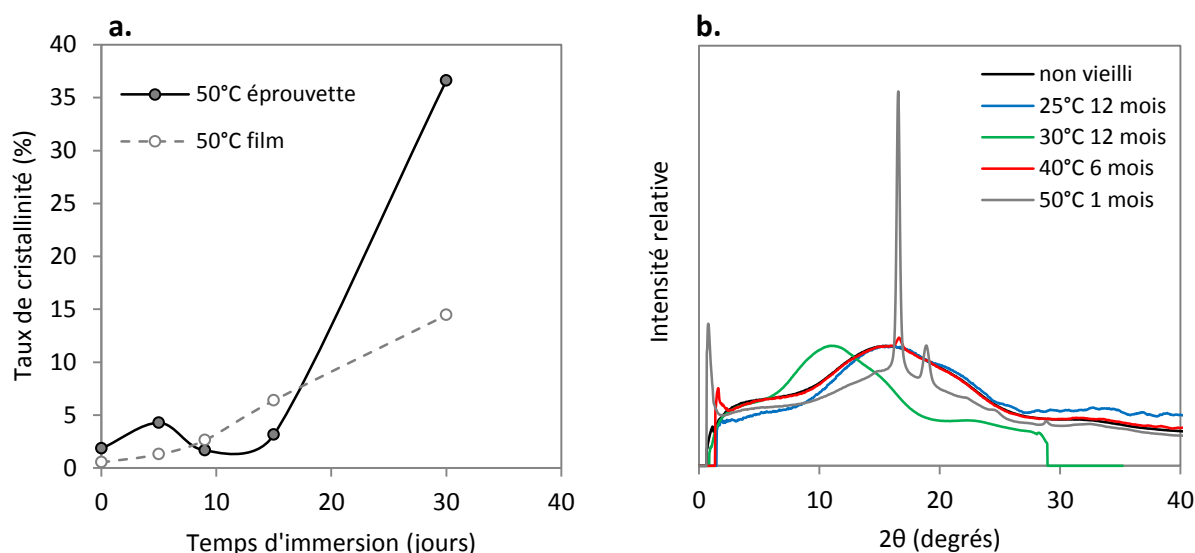


Figure 64 : Évolution de la cristallinité du PLA vieilli à 50°C (a) et diffraction des films de PLA vieillis à différentes températures (b).

Ces résultats confirment donc que la dégradation hydrolytique du PLA à 40 et 50°C conduit rapidement à la formation d'oligomères, ce qui facilite la mobilité moléculaire des chaînes.

L'évolution des propriétés mécaniques ainsi que les faciès de rupture obtenus au MEB nous permettent de dire que la dégradation hydrolytique du PLA est légèrement accélérée dans le cas des éprouvettes massives, principalement pour une immersion à 50°C. L'effet autocatalytique de la dégradation à cœur des éprouvettes peut expliquer cette légère différence. À 40°C les changements occasionnés sont très proches et la température semble être le principal facteur de dégradation.

2. Immersion en eau de mer

Les films de PLA ont été immergés en eau de mer naturelle dans le port de Lorient ainsi qu'en eau de mer filtrée et renouvelée, dans des cuves au laboratoire de l'IFREMER, à 25 et 40°C. L'objectif est d'étudier l'influence de la géométrie sur la cinétique de dégradation du PLA mais aussi l'influence du milieu d'immersion.

a. Suivi de l'absorption d'eau

Le Tableau 24 ci-dessous compare les valeurs de plateaux à saturation des films et des éprouvettes, après une immersion en eau de mer naturelle et en eau de mer filtrée et renouvelée. Elles sont assez proches malgré une légère différence pour les films vieillissés en conditions naturelles et à 25°C.

T°C	Film	Éprouvette
VN	0,41 ± 0,03	0,47 ± 0,02
25°C	0,46 ± 0,02	0,52 ± 0,02
40°C	0,76 ± 0,05	0,74 ± 0,03

Tableau 24 : Comparaison des valeurs de plateau à saturation M_{∞} entre le film et l'éprouvette.

L'augmentation brutale de l'absorption d'eau a aussi lieu dans le cas des films immergés à 40°C mais après seulement 4 mois, et ce comportement est plus proche des éprouvettes ou des films vieillissés en eau distillée que des éprouvettes vieillies en mer à la même température.

b. Analyses optiques et microscopiques

Les changements d'apparence des films vieillissés en milieu marin sont également observés de manière visuelle.

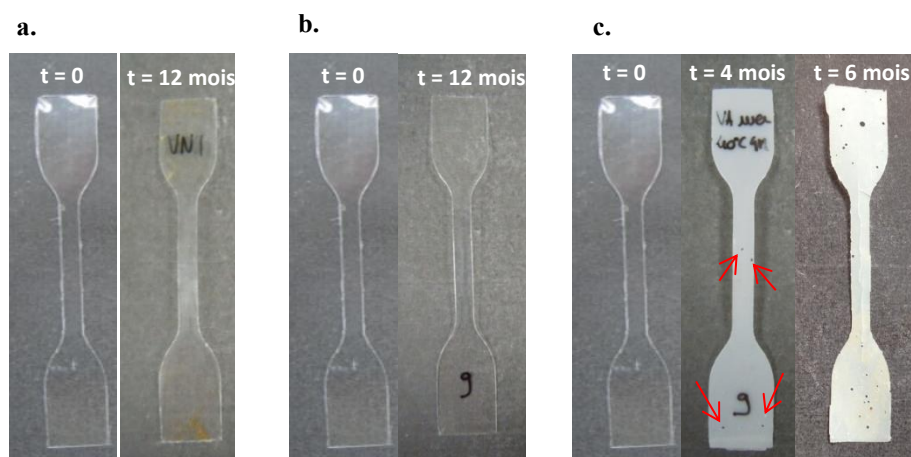


Figure 65 : Aspect visuel des films après vieillissement : 12 mois en eau de mer naturelle (a), 12 mois en eau de mer filtrée et renouvelée à 25°C (b) et 6 mois à 40°C (c).

Pas ou peu de changements significatifs sont observés pour les films vieillis dans l'eau de mer naturelle et dans l'eau de mer filtrée et renouvelée à 25°C pendant 12 mois (Figures 65a et 65b). De même que pour les éprouvettes, le blanchiment des films vieillis à 40°C est notable après 1 mois d'immersion. Par contre après 4 mois d'immersion à 40°C, des trous, visibles à l'œil nu, apparaissent à la surface des films et sont de plus en plus nombreux après 6 mois (Figure 65c).

Les images MEB présentées à la Figure 66 correspondent à la surface des films vieillis après 12 mois en conditions naturelles et à 25°C et après 6 mois à 40°C. Le vieillissement en conditions naturelles ne semble pas affecter la surface des films de PLA contrairement au vieillissement en laboratoire où des microcavités apparaissent en surface. À 40°C, ces microcavités sont d'autant plus grandes et plus nombreuses. Le diamètre du trou représenté sur la figure 66c est supérieur à 400 μm .

Ce nouveau phénomène n'est pas rencontré dans le cas du vieillissement des éprouvettes dans les mêmes conditions, ni dans celui du vieillissement des films en eau distillée. Un nouveau mécanisme entre en jeu dans le cas d'un vieillissement accéléré en milieu marin, dans les cuves à 25 et 40°C contenant de l'eau de mer filtrée et renouvelée. De plus, les images correspondantes au faciès de rupture des films vieillis à 40°C présentent également quelques microcavités (non montrées ici), comme il a déjà été observé sur les éprouvettes massives. Il y aurait donc une compétition entre une dégradation à cœur et en surface que l'on peut considérer comme négligeable dans le cas des éprouvettes mais qui pourrait ne plus l'être dans le cas des films, expliquée par la différence d'épaisseur.

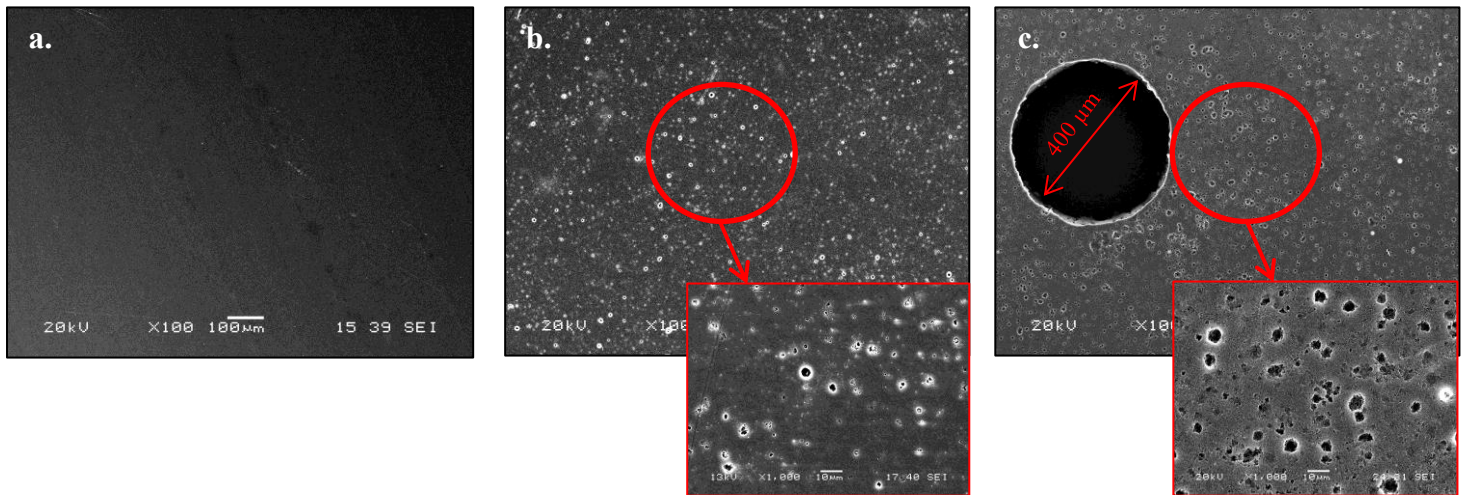


Figure 66 : Surface des films obtenus par microscopie électronique à balayage après une immersion de 12 mois en eau de mer naturelle (a), de 12 mois en eau de mer filtrée et renouvelée à 25°C (b) et de 6 mois à 40°C (c).

Rappelons que le PLA est un biopolymère biodégradable mais seulement en conditions de compost industriel (58°C, humidité contrôlée et activité bactérienne maîtrisée). Il est fort possible que les microorganismes contenus dans les cuves de vieillissement attaquent la surface des films après un certain temps d'immersion. Ce phénomène semble être accéléré par la température. Toujours dans l'optique de prédire la durée de vie du PLA, ce mécanisme est donc un frein à la représentativité des essais.

c. Propriétés mécaniques

Compte tenu de la faible tenue mécanique des films après 6 mois d'immersion à 40°C, les tests de traction sont impossibles à réaliser.

La comparaison a donc été effectuée pour un temps d'immersion plus court de 4 mois à 40°C et de 12 mois pour les autres (Figure 67). Pour chaque condition à l'état mouillé et à l'état sec, le comportement du PLA entre le film et l'éprouvette est très proche.

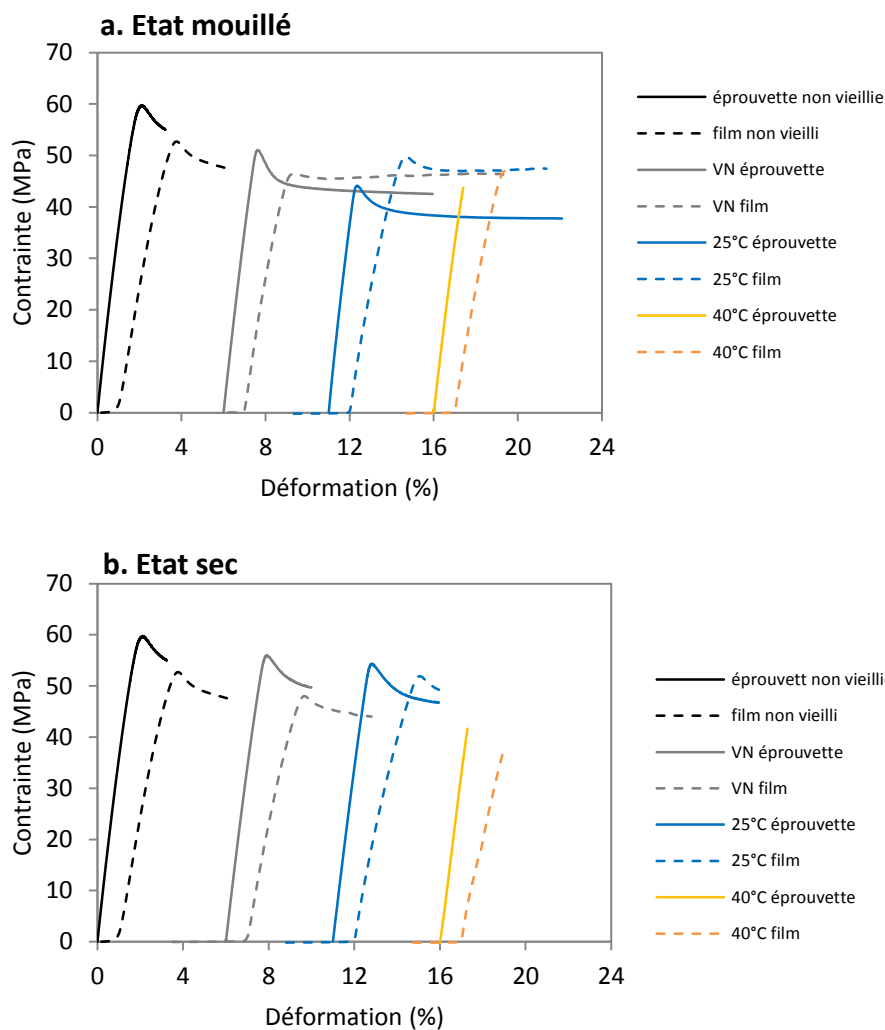


Figure 67 : Comparaison du comportement mécanique des films et des éprouvettes après 12 mois d'immersion en condition naturelle, après 12 mois d'immersion à 25°C et après 4 mois à 40°C.

Après 12 mois en milieu naturel et en eau de mer filtrée et renouvelée à 25°C, le PLA retrouve ses propriétés initiales alors qu'à 40°C, son comportement est devenu fragile dans les deux cas. Dans ces conditions, la géométrie du PLA ne semble pas avoir d'influence sur la cinétique de dégradation, malgré la dégradation observée à la surface des films. Cependant, les tests impossibles à réaliser sur les films après 6 mois d'immersion à 40°C révèlent une dégradation plus importante dans le cas des films, car les tests sur les éprouvettes ont été possibles.

Le Tableau 25 présente l'évolution des propriétés mécaniques des films en comparaison avec les éprouvettes.

	Milieu	Immersion	E (MPa)	Évolution (%)	σ_b (MPa)	Évolution (%)	ε (%)	Évolution (%)
non vieilli	éprouvette		3487 \pm 127		55 \pm 3,4		3,4 \pm 0,8	
	film		2483 \pm 115		53,1 \pm 2,0		6,4 \pm 0,9	
VN	éprouvette	360	3590 \pm 28	+ 3	49 \pm 0,6	- 10	5,0 \pm 1,6	+ 47
		360	2403 \pm 124	- 4	45,3 \pm 1,0	- 15	5,2 \pm 0,4	- 19
25°C	éprouvette	360	3688 \pm 54	+ 6	49,9 \pm 3,4	- 9	2,8 \pm 0,5	- 18
		360	2408 \pm 68	- 4	51,4 \pm 3,1	- 3	5,1 \pm 0,9	- 21
40°C	éprouvette	120	3738 \pm 104	+ 7	40,1 \pm 1	- 27	1,2 \pm 0,1	- 66
		120	2458 \pm 177	- 3	37,3 \pm 4	- 30	2,2 \pm 0,3	- 66

Tableau 25 : Évolution des propriétés mécaniques des films et des éprouvettes vieillis en milieu marin.

La déformation à la rupture des films vieillis en conditions naturelles a diminué de plus de 20% alors que pour le même temps d'immersion, elle a doublé pour l'éprouvette (+47%). Pour tout le reste, il n'y a pas de changements significatifs entre l'évolution des propriétés des films et des éprouvettes.

L'évolution des masses molaires moyennes en nombre est présentée à la Figure 68. Concernant le vieillissement en eau de mer naturelle et après 12 mois d'immersion, la baisse de \bar{M}_n est supérieure pour le film (-45%) que pour l'éprouvette (-25%). Ces résultats sont en accord avec la variation de la déformation à la rupture. Le nombre de coupures de chaînes plus important est à l'origine du caractère plus fragile des films de PLA. Pour les éprouvettes, les chaînes, relativement plus courtes, peuvent s'orienter en même temps que la déformation ce qui augmente donc la déformation à la rupture.

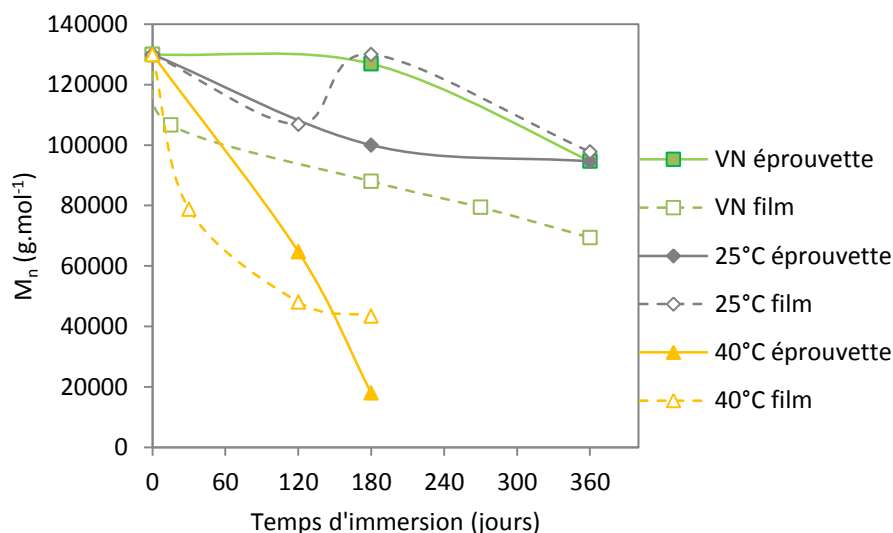


Figure 68 : Comparaison de la masse molaire moyenne en nombre des PLA vieillissant en condition naturelle et dans les cuves d'eau de mer filtrée et renouvelée à 25 et 40°C.

L'augmentation de la déformation à la rupture peut être considérée comme l'une des premières conséquences de l'hydrolyse des liaisons esters. Pour le vieillissement accéléré à 25°C des films de PLA, l'analyse des masses molaires ne permet pas d'identifier quelle géométrie est dégradée plus rapidement, contrairement à 40°C où la masse molaire du film diminue très rapidement malgré une valeur plus basse pour l'éprouvette après 6 mois d'immersion.

Le suivi des propriétés thermiques ne permet pas de mettre en avant une dégradation précoce des films ou des éprouvettes car les valeurs des températures de transition sont quasiment similaires pour chaque milieu étudié.

Contrairement au vieillissement en eau distillée, la dégradation en milieu marin, et précisément en eau de mer filtrée et renouvelée, semble plus rapide pour les films du fait de l'apparition de trous et de microcavités à la surface des films, ce qui ne se produit pas en eau distillée ou dans le cas des éprouvettes. Cependant, l'évolution des propriétés mécaniques est très similaire. Il semblerait que la faible épaisseur des films mais aussi le milieu d'immersion favorise la dégradation en surface du PLA. Von Burkersroda *et al.* [221] ont tenté de prédire le type de dégradation hydrolytique (en surface ou à cœur) en ne considérant qu'un certain nombre de caractéristiques propres au matériau (ses dimensions, la diffusion de l'eau et la cinétique de d'hydrolyse). Il apparaît ici que le milieu d'immersion est aussi un paramètre à prendre en compte avec notamment la présence des microorganismes marins.

3. Bilan

L'influence de la géométrie sur la cinétique et les mécanismes de dégradation du PLA a été étudiée. Pour ce faire, le vieillissement naturel et accéléré d'éprouvettes massives d'environ 4 mm d'épaisseur a été comparé au vieillissement de films d'environ 200 μm d'épaisseur. Le cas particulier des fibres a été abordé en annexe.

Après une immersion en eau distillée, il n'y a pas de différences significatives entre la cinétique de dégradation des films et des éprouvettes. Les mécanismes de dégradation sont sensiblement les mêmes et les films de PLA se dégradent aussi au cœur de l'échantillon. Cependant, après une immersion d'un mois à 50°C, la dégradation du film est moins avancée que celui de l'éprouvette, ce qui est confirmée par l'évolution des propriétés mécaniques et des clichés MEB. L'autocatalyse est donc d'autant plus rapide si l'échantillon est épais.

Le vieillissement accéléré des films en milieu marin a permis d'identifier un nouveau mécanisme de dégradation, mais en surface cette fois-ci, non observé dans le cas des éprouvettes, et très rarement observé dans la littérature. Des trous visibles à l'œil nu sont apparus à la surface des films immergés à 40°C après 4 mois d'immersion en eau de mer filtrée et renouvelée. Après 12 mois à 25°C, les analyses microscopiques montrent que les films de PLA sont également attaqués en surface. Concernant les films vieillis en conditions naturelles, aucun changement n'a été détecté à la surface après 12 mois d'immersion. Concernant le vieillissement des films, la représentativité des essais accélérés est donc problématique. L'hydrolyse produit des chaînes de PLA plus courtes et donc plus accessibles et/ou plus sensibles aux microorganismes marins. Selon la température d'immersion, les microorganismes présents se sont pas les mêmes et leur colonisation sur la surface des films est donc plus ou moins longue.

Jusqu'à présent, le suivi de l'évolution des propriétés mécaniques des échantillons au cours du temps est effectué par des tests de traction. C'est une méthode classique et très utile car elle apporte de nombreuses informations pertinentes pour de futurs dimensionnements. Toutefois, le PLA est connu pour sa faible résistance à la propagation de fissure. Ces essais sont rarement abordés dans la littérature. Ainsi, des tests de fissuration seront effectués sur film de PLA. Le suivi du vieillissement sera également opéré à travers l'évolution du travail essentiel de rupture. Une partie de ses travaux exploratoires est présentée en annexe.

IV. Biodégradation du PLA en milieu marin

L'un des objectifs de ces travaux est d'identifier les mécanismes de dégradations du PLA afin d'envisager la substitution des polymères pétrochimiques et non biodégradables pour des emballages (qui finissent souvent, en grande partie dans l'océan) ou encore pour le remplacement de certaines applications marines. Ainsi, la contribution du milieu marin naturel et notamment des microorganismes sur le cycle de dégradation des biopolymères comme le PLA est nécessaire.

L'étude de la cinétique de biodégradation du PLA est étudiée par l'intermédiaire de tests respirométriques dans deux milieux d'incubation. Le premier test est réalisé sur du sable d'estran (milieu solide) et le deuxième est réalisé dans un mélange eau de mer / sable d'estran (milieu solide/liquide) prélevé dans la région de Lorient. La température est commune aux deux tests et est maintenue à 25°C.

1. Analyse élémentaire

La connaissance de la teneur en carbone du matériau à tester est nécessaire afin de déterminer le pourcentage théorique maximal de carbone organique pouvant être libéré sous forme de CO₂ (ThCO₂). À l'aide d'une analyse élémentaire du carbone total, le PLA en contient ainsi 49,5 %. Ce pourcentage correspond à la moyenne de trois mesures effectuées sur ce polymère. Pour les tests de biodégradation, une référence, la cellulose, a été utilisée et sa teneur en carbone est de 44,4 %.

Pour réaliser ces tests respirométriques, les échantillons de film de PLA ont été broyés. Cette technique est couramment employée dans le but d'augmenter la surface de contact entre le milieu d'incubation contenant les microorganismes marins susceptibles de biodégrader le polymère et le polymère étudié.

2. Tests respirométriques en milieu solide : sable d'estran

Les tests respirométriques du PLA et de la cellulose sont effectués, à 25°C, sur du sable d'estran prélevé en Bretagne sud. Le protocole utilisé est précisément décrit dans le chapitre 2. Les résultats moyennés sur trois essais reproductibles, obtenus au cours des 600 jours d'incubation, sont représentés sur la Figure 69. Les courbes respirométriques obtenues ont été lissées par la fonction de Hill [222].

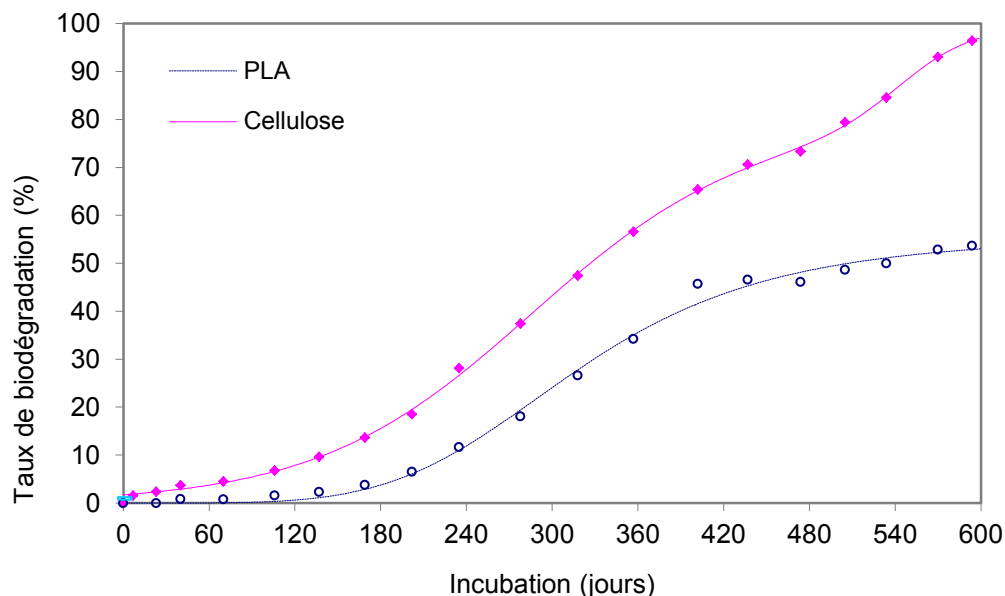


Figure 69 : Taux de biodégradation du PLA et de la cellulose en fonction du temps d'incubation sur du sable d'estran.

Une phase de latence de 120 jours est observée pour le PLA. Dans la littérature, elle a déjà été observée et semble correspondre à un processus d'hydrolyse des chaînes de PLA [212]. En effet, la biodégradation du PLA est la combinaison de plusieurs mécanismes. La dégradation chimique par hydrolyse est l'étape clé qui produit des oligomères. Les microorganismes peuvent alors se fixer à la surface des oligomères de PLA pour produire des enzymes capables d'hydrolyser les fonctions esters [158]. Au-delà de 120 jours et dans ces conditions expérimentales, la phase de biodégradation environ 270 jours jusqu'à l'apparition d'un plateau pour un taux maximal de biodégradation d'environ 50 %. Concernant la cellulose, la biodégradation démarre dès les premiers jours de test pour atteindre 56% au bout de 360 jours d'incubation dans le sable d'estran, et plus de 90% après 600 jours.

À cette température de 25°C, la vitesse de biodégradation du PLA est très lente mais le taux de biodégradation est relativement élevé. Dans la littérature, sur des tests réalisés à 25 et 30°C sur sol réel, sur compost ou en milieu liquide, le taux de biodégradation dépasse rarement 10% [170], [222]. Cependant, dans notre cas, la vitesse de biodégradation de la cellulose, la référence, est aussi très lente.

3. Tests respirométriques en milieu solide/liquide : sable + eau de mer

Une deuxième série de tests effectués cette fois-ci sur un mélange d'eau de mer et de sable d'estran est effectué (Figure 70). Les résultats sont également moyennés à partir de trois essais reproductibles, obtenus au cours des 360 jours d'incubation.

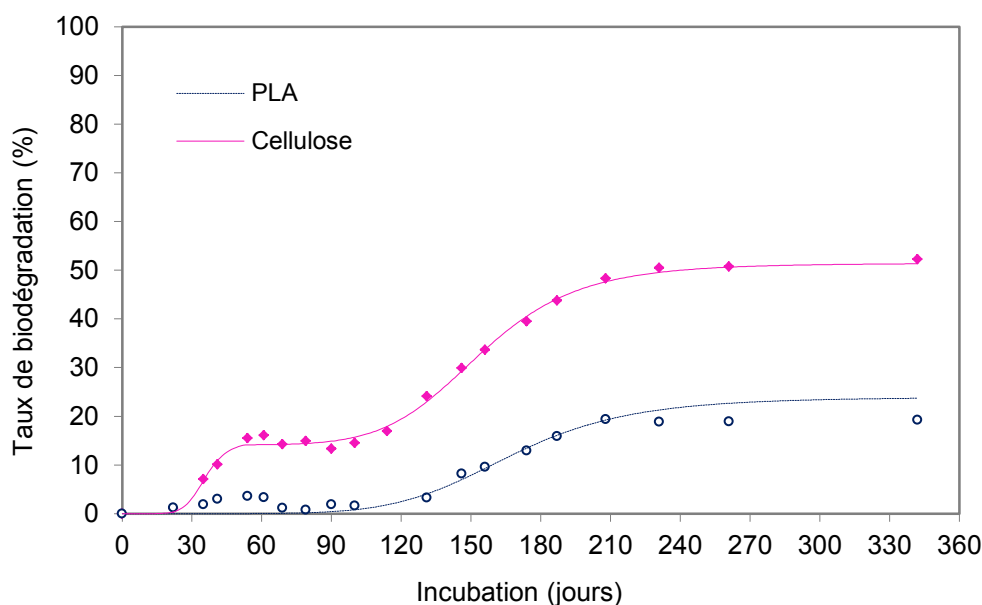


Figure 70 : Taux de biodégradation de PLA et de la cellulose en fonction du temps d'incubation dans un mélange d'eau de mer et de sable d'estran.

Il est intéressant de noter que la phase de latence du PLA (≈ 120 jours) et le taux de biodégradation après 210 jours d'incubation ($\approx 20\%$) sont sensiblement les mêmes dans les deux milieux d'incubation. Par contre, après 210 jours d'incubation, le taux de biodégradation est devenu constant avec l'apparition d'un plateau. En parallèle, si l'on s'intéresse à l'évolution de la masse molaire du film (non broyé) vieilli en eau de mer filtrée et renouvelée à 25°C , elle diminue pendant les premiers mois d'immersion (Figure 68) ce qui confirme que le processus d'hydrolyse se produit pendant cette phase de latence.

La Figure 71 représente l'évolution de l'activité bactérienne en fonction du temps d'incubation et montre que le pic de l'activité bactérienne est bien plus tardif dans le cas d'une incubation sur sable. En effet, il est de 160 jours pour les essais effectués dans le mélange eau de mer/sable contre 290 jours pour les essais effectués sur sable uniquement. Concernant la cellulose, une phase de latence est également observée, absente dans le cas de l'incubation sur le sable d'estran, puis un plateau apparaît entre 50 et 90 jours d'incubation. Le taux de biodégradation atteint 50% après 210 jours d'incubation, mais n'évolue plus par la

suite. Dans le cas de la cellulose, l'apparition du premier plateau entre 50 et 100 jours environ est lié à un problème technique (ventilation de l'air absente). On peut supposer que sans ce plateau, le taux de biodégradation aurait atteint une valeur maximale de 90% comme observé précédemment sur sable.

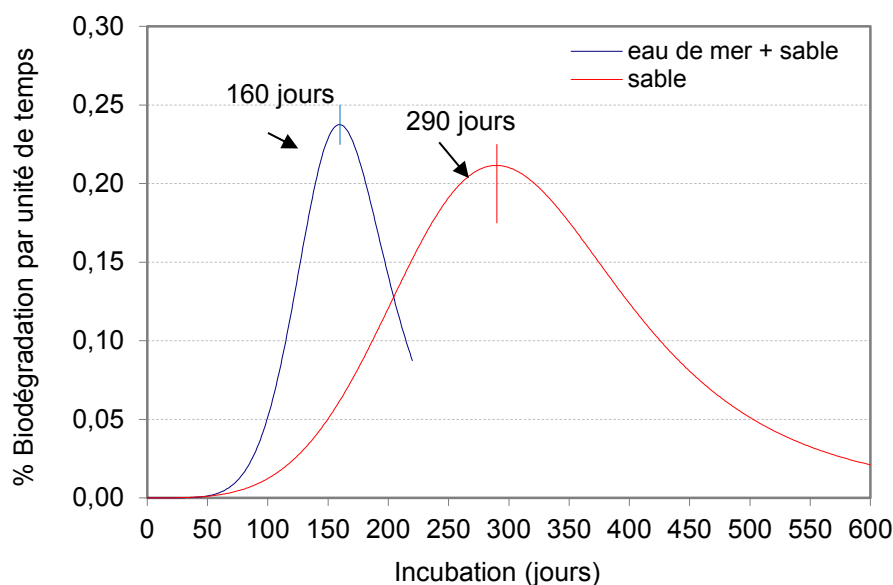


Figure 71 : Évolution de l'activité microbienne dans chaque milieu d'incubation.

Cette dernière partie a révélé que la vitesse de biodégradation du PLA est très lente en milieu marin, avec une phase de latence d'environ 120 jours. Le taux de biodégradation atteint en milieu solide est supérieur à 50% après 600 jours d'incubation, ce qui est extrêmement élevé si l'on se réfère aux valeurs habituellement trouvées dans la littérature pour le PLA. En général, les essais sont entrepris sur des périodes de temps beaucoup plus courtes et ne permettent donc pas d'obtenir de telles valeurs en termes de biodégradation. Par contre, dans les deux milieux, l'apparition d'un plateau après 400 jours environ dans le premier cas (eau de mer + sable) et 210 jours dans le second cas (sable) laisse supposer que le PLA ne se biodégrade pas davantage dans ces conditions d'incubation. La température d'incubation (25°C) est probablement trop faible pour conduire à une biodégradation complète du PLA. On peut aussi penser que la diminution de l'activité microbienne mise en évidence à la Figure 35 après 160 jours dans le mélange eau de mer/sable et 290 jours et dans le sable contribue également au ralentissement, voire à l'arrêt de la biodégradation.

Dans les deux milieux, il y a l'apparition d'un plateau qui laisse supposer que le PLA ne se biodégradera pas d'avantage, ce qui est en accord avec la littérature car la biodégradation du PLA est un mécanisme thermo-activé. Le PLA, à la vue des connaissances et sous sa forme

actuelle, ne pourra pas se biodégrader totalement dans le milieu marin. L'estimation de la durée de vie du PLA en milieu marin semble difficile mais l'estimation de la durée d'utilisation est néanmoins envisageable.

V. Conclusion

Ce chapitre a permis de mettre en avant la complexité du comportement du PLA lors d'un vieillissement en milieu aqueux. L'influence du milieu d'immersion et de la géométrie a été analysée et les mécanismes et les cinétiques de (bio)dégradation ont été identifiés.

Dans un premier temps, l'eau absorbée plastifie le PLA puis hydrolyse les liaisons esters par le processus de coupures de chaînes pour former des groupements alcools et acides. Lorsque les chaînes de PLA sont suffisamment courtes, elles sont susceptibles de subir une dégradation en surface, sans doute liée à une attaque bactérienne. Enfin, quand la masse molaire a significativement baissée, les microorganismes peuvent bio-assimiler les fragments de PLA.

Ces processus, relativement lents à température ambiante, sont accélérés par l'augmentation de la température d'immersion, et ce peu importe le milieu d'immersion. Toutefois, la diffusion de l'eau distillée, plus rapide que celle de l'eau de mer, accélère la dégradation du PLA d'environ 40 jours en immersion à 40°C. Concernant la géométrie, plus l'épaisseur de l'échantillon est grande et plus l'effet autocatalytique dû à des réactions d'hydrolyse se déroulant au cœur de l'échantillon est important, comme il a été observé entre les films et les éprouvettes vieilles à 50°C en eau distillée. Après une immersion dans les cuves d'eau de mer filtrée et renouvelée à 25 et 40°C, une dégradation à la surface des films est aussi observée. Dans ce cas, la vitesse de dégradation du PLA est accélérée en milieu marin, contenant des microorganismes alors que à l'eau distillée n'en contient pas. Tous ces résultats serviront de base à la prédiction de la durée de vie mais la représentativité de ces essais peut être problématique. Ces éléments seront développés dans le chapitre 5.

Enfin, les tests respirométriques ont révélé une biodégradation lente mais assez conséquente sur sable d'estran, d'environ 50% contrairement aux tests effectués dans un mélange eau de mer / sable pour lequel le taux de biodégradation atteint à peine 20%.

Ce chapitre a donc permis de mieux appréhender le vieillissement en milieu aqueux du PLA, qui est l'un des polymères biosourcés et biodégradables le plus connu et le plus utilisé à l'heure actuelle. Cependant, une autre famille de polymères, biosourcée et également

biodégradable, se développe de plus en plus : les polyhydroxyalcanoates (PHA). Le chapitre suivant est donc consacré à l'étude de leur comportement en milieu aqueux selon une méthodologie similaire à celle décrite dans ce chapitre 3.

Chapitre 4 : Comportement du poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) en milieu aqueux

I. Introduction

Les travaux rapportés dans ce chapitre se focalisent sur l'étude de la dégradation et de la biodégradation du poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV) en milieu aqueux. L'objectif de ce chapitre est d'identifier les mécanismes et les cinétiques de dégradation du PHBV afin de constituer une base de paramètres nécessaire à l'emploi des méthodologies traditionnelles de prédiction de la durée de vie.

La dégradation du PHBV en milieu marin est un phénomène complexe faisant intervenir les effets réversibles de l'eau, les effets irréversibles liés à l'hydrolyse et les effets biologiques liés aux attaques bactériennes. Dans le but de découpler les différents phénomènes, les éprouvettes de PHBV sont tout d'abord immergées dans de l'eau distillée, exempte de bactéries, à différentes températures pour étudier l'effet de l'eau. Les éprouvettes de PHBV sont ensuite immergées dans de l'eau de mer naturelle et dans de l'eau de mer filtrée et renouvelée et les mécanismes et la cinétique de dégradation en milieu marin sont analysés. Puis, l'influence de la géométrie est également exposée en comparant la cinétique de dégradation d'éprouvettes massives (4 mm d'épaisseur) à celle de films beaucoup plus fins ($\approx 200 \mu\text{m}$ d'épaisseur). La dernière partie concerne l'étude de la biodégradation du PHBV en milieu marin où l'activité bactérienne est prise en compte et quantifiée. Trois milieux d'incubation sont utilisés et les cinétiques et les taux de biodégradation sont ensuite comparés.

II. Vieillessement hydrothermique d'éprouvettes de PHBV

Dans cette partie, le vieillissement accéléré des éprouvettes de PHBV est étudié en eau distillée à différentes températures (25, 30, 40 et 50°C) puis en eau de mer filtrée et renouvelée à différentes températures (4, 25 et 40°C). Une comparaison est effectuée avec un vieillissement naturel réalisé en immersion dans le port de Lorient.

1. Immersion en eau distillée

a. Suivi de l'absorption d'eau

La Figure 72 montre l'évolution de l'absorption d'eau du PHBV en fonction de la racine carrée du temps après immersion en eau distillée à différentes températures. À 25 et 30°C, les courbes d'absorption présentent la même forme typique d'un comportement Fickien : une augmentation linéaire de la masse avec la racine carrée du temps puis une saturation. À 40 et 50°C, les courbes suivent la même tendance mais peuvent être divisées en trois étapes avec une relation initiale linéaire entre l'absorption d'eau et la racine carrée du temps, l'apparition d'un plateau transitoire puis l'augmentation progressive de l'absorption d'eau aux temps longs, dans ce cas il n'y a donc pas de saturation.

Les valeurs des plateaux à saturation sont faibles (Tableau 26) : comprises entre 0,5 et 1,1% en fonction de la température et en accord avec celle de la littérature [111]. Ce comportement s'explique par le fait que le PHBV est composé de groupements modérément polaires. En immersion à 23°C, il absorbera d'avantage d'eau que les polymères hydrocarbonés et halogénés de type PE, PC, PET mais nettement moins que les polymères donneurs de liaisons hydrogène de type PA [223].

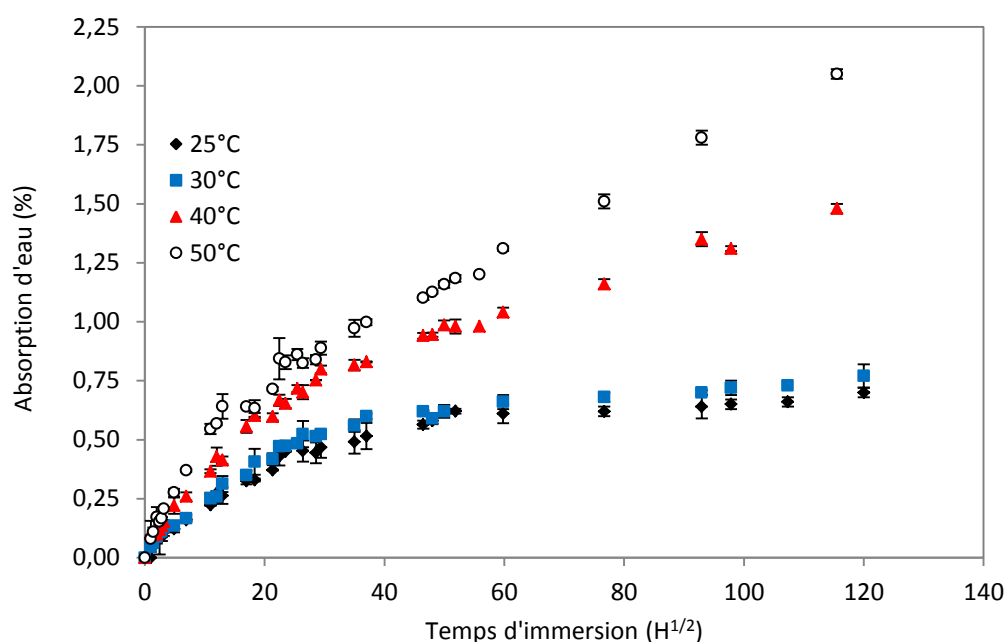


Figure 72 : Évolution de l'absorption d'eau du PHBV en fonction de la racine carrée du temps (en $\sqrt{\text{heure}}$) à différentes températures : 25, 30, 40 et 50°C.

A 40 et 50°C, après le pseudo plateau de saturation, on observe une augmentation progressive de la masse dont l'attribution n'est pas évidente. En effet, cette augmentation pourrait être attribuée à un endommagement au sein du polymère [107], à l'incorporation de molécules d'eau via la réaction d'hydrolyse ou via la formation de groupement polaire : à chaque coupure de chaîne, un groupement carboxyle est créé, augmentant ainsi au fur et à mesure le nombre de sites hydrophiles au sein du polymère. Dans le cas du PLA, une déviation a aussi été observée (Figure 42 - chapitre 3) pour ces températures mais avec une augmentation de la teneur en eau beaucoup plus brutale, attribuée à un effet autocatalytique [224], ce qui n'est pas visible dans le cas du PHBV.

T (°C)	M_{∞} (%)	$D_{DVS} \cdot 10^{-12}$ (m ² /s)
25°C	0,62 ± 0,03	1,9 (à 20°C)
30°C	0,68 ± 0,05	3,6
40°C	0,89 ± 0,08	8,0
50°C	1,07 ± 0,0	28,1

Tableau 26 : Valeurs des plateaux à saturation et identification des coefficients de diffusion D obtenus par DVS.

Ces premiers résultats mettent en avant que la caractérisation des propriétés de diffusion de l'eau dans le PHBV par une méthode classique de gravimétrie sur éprouvettes épaisses est complexe en raison de la superposition de deux phénomènes : la diffusion de l'eau et l'hydrolyse du polymère. Les coefficients de diffusion ne peuvent donc être obtenus avec cette méthode. Des essais de gravimétrie d'adsorption de vapeur d'eau (DVS) ont été réalisés sur un fragment d'éprouvette ($\approx 140 \mu\text{m}$ d'épaisseur), qui grâce à la faible taille des échantillons permettent la caractérisation de la cinétique de diffusion de l'eau en minimisant la dégradation. Les courbes obtenues à chaque température révèlent un comportement typiquement Fickien avec l'apparition bien définie d'un plateau à saturation (Figure 73a). Puis, en considérant la partie linéaire de la courbe, lorsque M_t/M_{∞} est compris entre 0,1 et 0,5%, les coefficients de diffusion sont calculés. (Tableau 49).

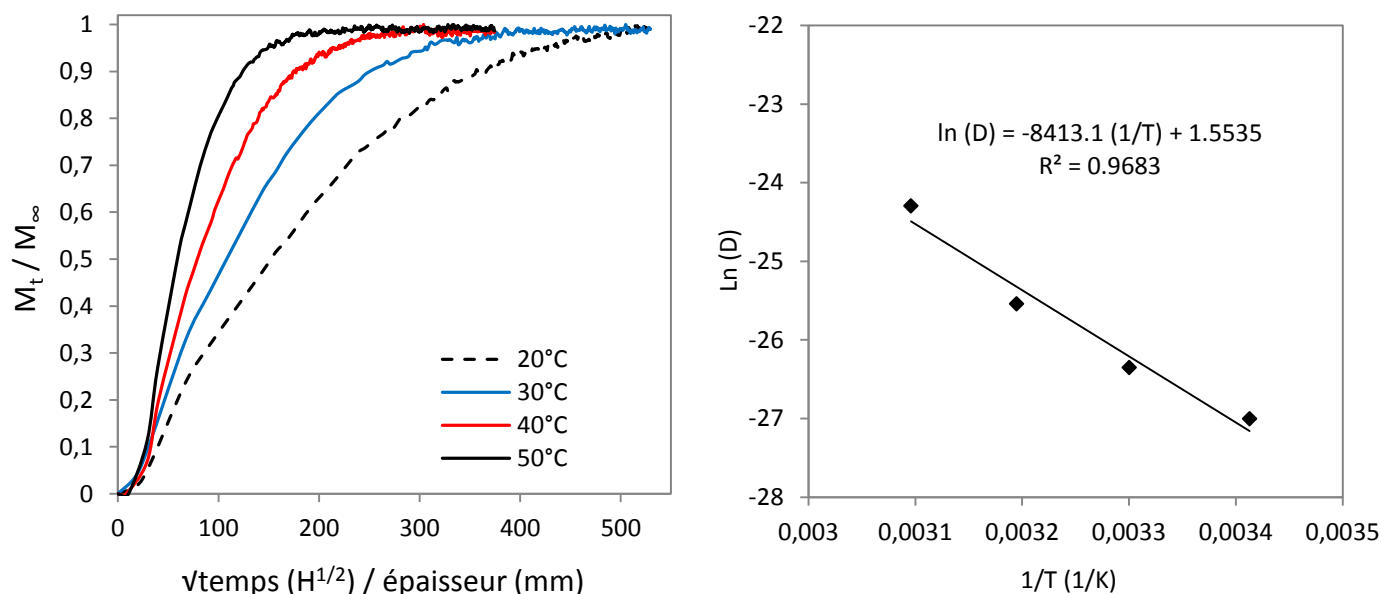


Figure 73: Tracé de M_t/M_∞ en fonction de la racine carré du temps divisé par l'épaisseur obtenus par DVS à différentes températures et pour une humidité relative de 50% (a) et identification de l'énergie d'activation correspondante (b).

Les coefficients de diffusion obtenus sont dépendants de la température et obéissent à la loi d'Arrhénius. En effet, la relation observée entre $\ln D$ et l'inverse de la température est linéaire (Figure 73b) et l'énergie d'activation associée est estimée à 70 kJ/mol. Dans la littérature, les quelques valeurs de D disponibles sont légèrement plus faibles mais restent du même ordre de grandeur [111]. Puis, en considérant les quelques valeurs d'énergies d'activation publiées à ce jour, E_a est aussi généralement plus faible, autour de 44 kJ/mol en eau déionisée [111] et 56 kJ/mol en eau distillée [109]. Cette dernière valeur, relativement élevée, a été obtenue pour un grade identique à celui utilisé dans notre étude et est attribué à une cristallinité élevée du PHBV [109]. Cependant, lorsque que les coefficients de diffusion sont calculés à partir de la Figure 72, en considérant les valeurs des plateaux à saturation expérimentales (Tableau 26), l'énergie d'activation est estimée à 49 kJ/mol, ce qui est beaucoup plus proche des valeurs publiées. On peut en déduire que la DVS permet d'obtenir une énergie d'activation plus précise et que pour les valeurs rencontrées dans la littérature, la compétition entre la diffusion de l'eau et la dégradation s'est déjà produite.

b. Observations microscopiques

Les conséquences de l'absorption d'eau sont tout d'abord étudiées par analyses microscopiques du faciès de rupture sous azote. La Figure 74 présente les clichés MEB des éprouvettes immergées pendant 12 mois à différentes températures.

Le faciès de rupture du PHBV non vieilli semble lisse et homogène. Après 12 mois à 25°C, il n'y a pas de changement notable. Après 12 mois à 40 et 50°C, le faciès de rupture est de moins en moins net et il semble devenir de plus en plus typique d'une rupture fragile. Cependant, l'absence de microcavités après 12 mois d'immersion en eau distillée laisse supposer que le PHBV se dégrade peu à cœur, contrairement au PLA. Ce résultat confirme l'absence d'un effet autocatalytique au cours de la dégradation du PHBV.

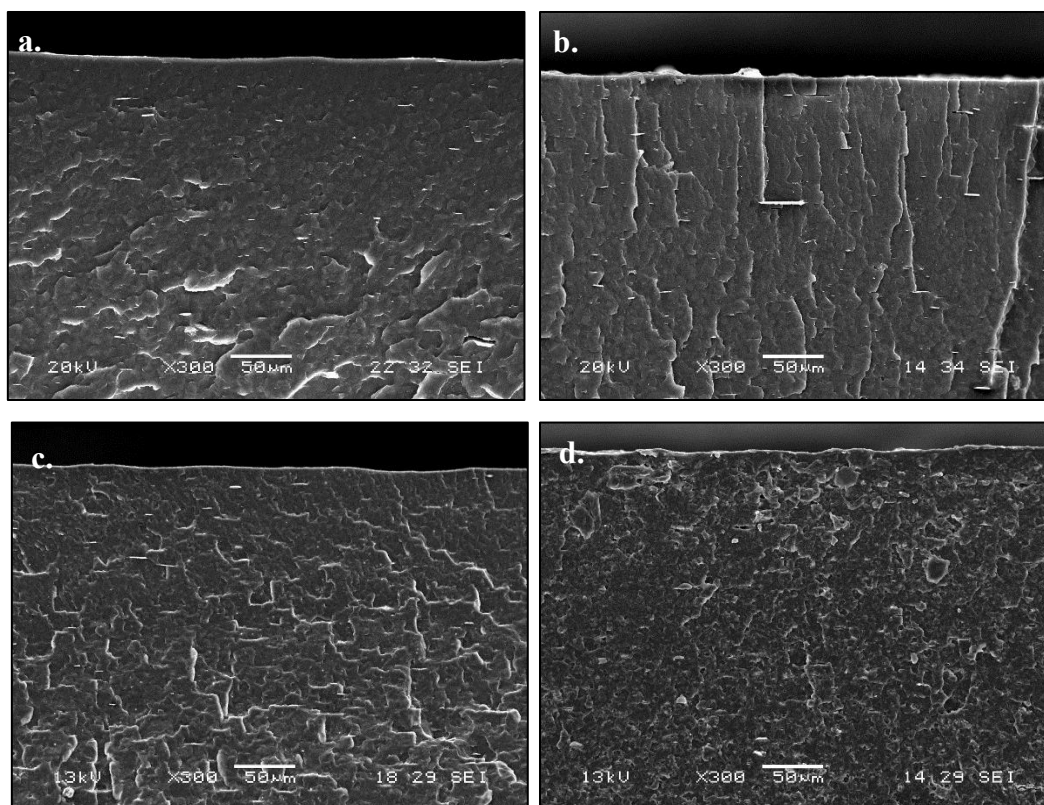


Figure 74 : Clichés MEB des faciès de rupture des PHBV non vieilli (a) et vieillis en eau distillée après 12 mois à 25°C (b), à 40°C (c) et 50°C (d).

c. Suivi des propriétés mécaniques

Afin de dissocier les effets réversibles, induits par la plastification, des effets irréversibles traduisant l'endommagement, des tests réalisés à l'état mouillé sont comparés aux tests réalisés à l'état sec.

i. Étude du comportement mécanique

La Figure 75 représente l'évolution des comportements mécaniques des éprouvettes de PHBV vieilles pendant 12 mois à 50°C car ils sont susceptibles de présenter les modifications les plus conséquentes. Pour faciliter la compréhension, un décalage des courbes de 1% est réalisé pour chaque mois étudié.

Avant vieillissement, le PHBV a un comportement de type fragile avec une faible capacité de dissipation d'énergie. Après le premier mois d'immersion, la ductilité a fortement augmenté à l'état mouillé, dû à une absorption d'eau importante. À l'état sec, il y a retour aux propriétés initiales avec une légère augmentation de la résistance à la rupture, traduisant un effet de plastification réversible. Après deux mois d'immersion, l'augmentation de la ductilité à l'état mouillé est moins importante, la dégradation du PHBV devient alors irréversible, ce qui est confirmé par un non-retour aux propriétés initiales, avec une baisse continue de la résistance et la ductilité jusqu'au douzième mois d'immersion.

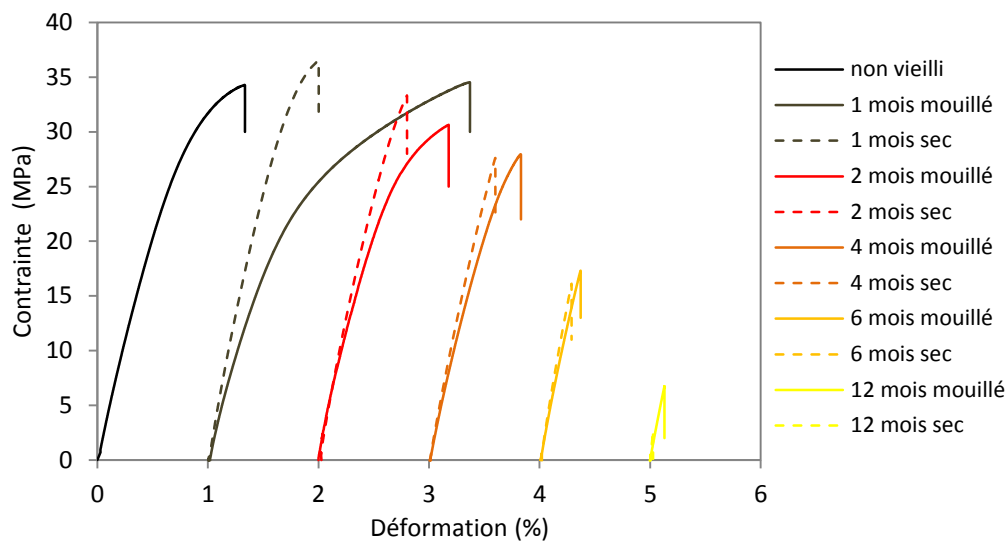


Figure 75 : Influence du temps d'immersion sur le comportement mécanique du PHBV immergé à 50°C.

Cette tendance est également observée pour les éprouvettes vieilles à 40°C après 12 mois d'immersion, ce qui confirme l'accélération de la dégradation par la température.

ii. Évolution des propriétés mécaniques

Après avoir analysé le comportement du PHBV vieilli à 50°C, l'évolution des propriétés mécaniques en fonction du temps est étudiée pour chaque température. La Figure 76 présente l'évolution de la déformation à la rupture et de la contrainte à la rupture en fonction du temps d'immersion en eau distillée.

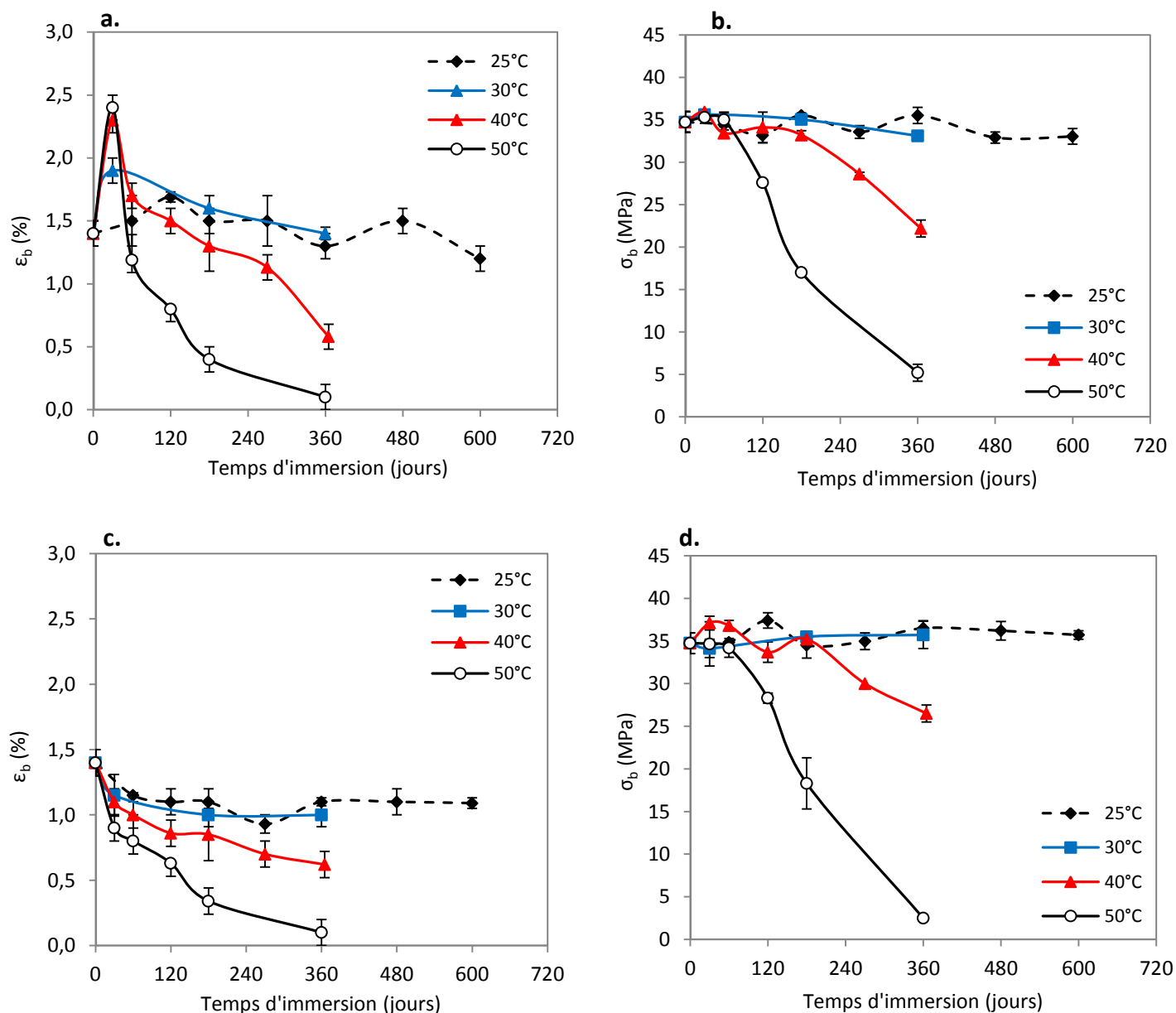


Figure 76 : Évolution de la déformation à la rupture [état mouillé (a) et état sec (c)] et de la contrainte à la rupture [état mouillé (b) et état sec (d)] en fonction du temps du PHBV vieilli à différentes températures.

À 25 et 30°C, l'allongement à la rupture présente peu de variation, même si à 30°C, une légère augmentation peut être constatée après le premier mois d'immersion (Figure 76a). L'augmentation de la température d'immersion provoque un accroissement nettement plus visible de la déformation à la rupture jusque 1 mois d'immersion à 40 et 50°C avant de diminuer après 2 mois (Figure 76a). De plus, on constate que la diminution de ϵ est plus rapide à 50 qu'à 40°C, probablement liée à une absorption d'eau plus importante du PHBV vieilli à 50°C (Figure 72). Après séchage (Figure 76c), les tendances se confirment.

La contrainte à la rupture semble moins impactée par les mécanismes de dégradation. En effet, à 25 et 30°C, σ est relativement constante, que ce soit à l'état mouillé ou à l'état sec après 12 mois d'immersion, avec une valeur aux alentours de 35 MPa (Figure 76b et 76d). À 40 et 50°C, il faut attendre 180 et 60 jours, respectivement, avant d'observer une diminution de la contrainte à la rupture à l'état mouillé comme à l'état sec.

En considérant les tests réalisés à l'état sec des éprouvettes vieillies à 50°C, la déformation à la rupture et la contrainte à la rupture ne suivent pas la même tendance. Dans le premier cas, la déformation à la rupture diminue progressivement avec le temps d'immersion alors que dans l'autre, un temps de latence de 2 mois est observé. On peut considérer que les propriétés à la rupture dépendent d'une valeur de déformation seuil ($\approx 0,9\%$), en dessous de laquelle la contrainte à la rupture est affectée. Cette observation peut s'expliquer en raison d'une possible dégradation non-homogène dans l'épaisseur.

L'évolution du module d'Young du PHBV après vieillissement est présentée à la Figure 77. D'une manière générale, il augmente lors de l'immersion en eau distillée et l'augmentation est encore plus marquée après séchage.

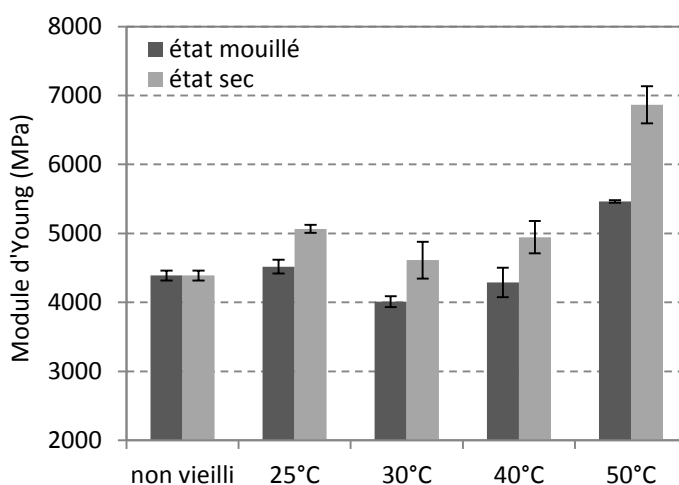


Figure 77 : Évolution du module d'Young des éprouvettes de PHBV vieillies pendant 12 mois à chaque température.

Après 12 mois à 50°C, le module d'Young a quasiment doublé à l'état sec, laissant supposer que des changements morphologiques importants ont eu lieu.

Il est important de noter que des tests sur des éprouvettes vieillies à l'air pendant 360 jours (dans l'obscurité à 23°C et HR = 50%) montrent que les propriétés mécaniques ne sont pas stables dans le temps (Tableau 29). En effet, après un an, le module d'Young et la contrainte à la rupture ont augmenté alors que l'allongement à la rupture a légèrement diminué. Ce

phénomène est attribué à un vieillissement physique et correspond à un processus de relaxation structurale liée un phénomène de post-cristallisation, déjà observé dans la littérature [82], [113], [225]. Ces phénomènes se combineront probablement à ceux observés lors du vieillissement en milieu aqueux.

La Figure 78 présente l'évolution des propriétés mécaniques (contrainte et déformation à la rupture) en fonction de l'absorption d'eau (M_t). Concernant la Figure 78a, la contrainte à la rupture évolue peu jusqu'à environ 1% d'absorption d'eau où la quantité d'eau est homogène dans l'échantillon. Au-delà, une diminution de la résistance à la rupture, proportionnelle à la quantité d'eau présente dans le polymère est observée. Par contre, la déformation à la rupture est impactée dès lors que le PHBV absorbe de l'eau en suivant une relation quasiment linéaire entre l'évolution de la déformation à la rupture et l'absorption d'eau.

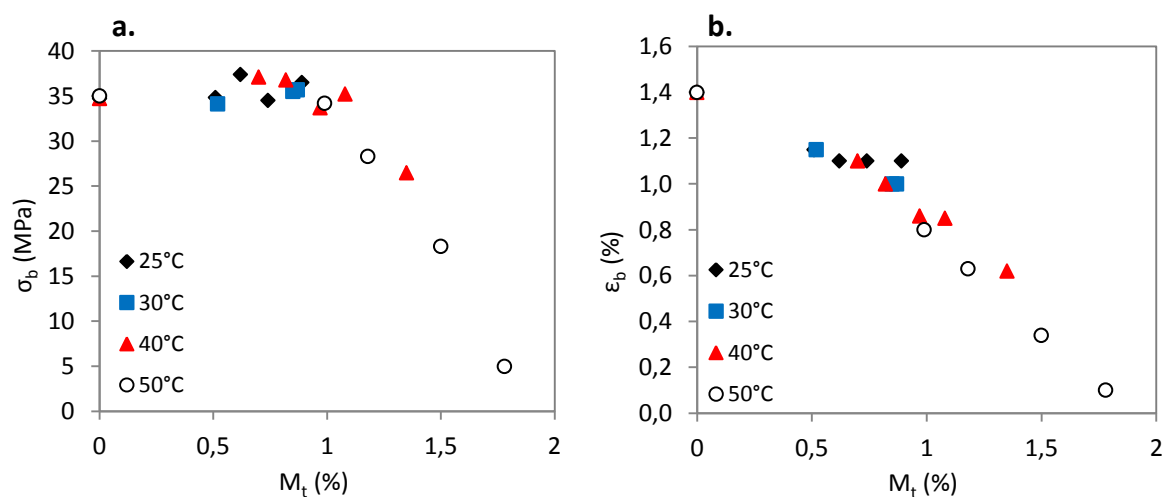


Figure 78 : Évolution de la contrainte à la rupture (a) et de la déformation à la rupture en fonction de l'absorption d'eau à chaque température.

Il existe donc une relation simple entre la prise de masse et la déformation à la rupture ce qui permet d'envisager une prédiction de la durée de vie du PHBV.

iii. Tests de nanoindentation

L'évolution de la rigidité locale au sein d'un profil d'éprouvette (avec un pas de 40 μm) est évaluée en fonction de la température d'immersion (Figure 79) et les rigidités moyennes ainsi que les duretés sont rassemblés et comparés dans le tableau 27.

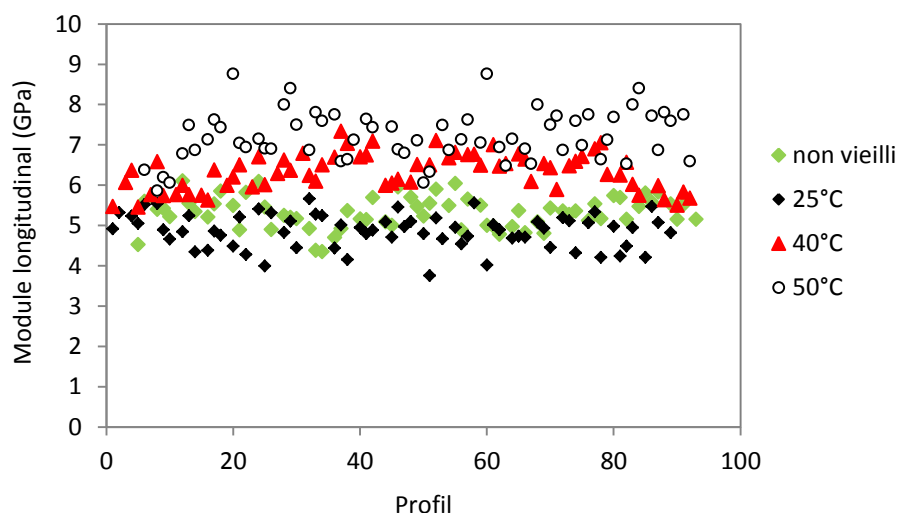


Figure 79 : Module longitudinal du profil des éprouvettes de PHBV vieilles en eau distillée à différentes températures pendant 12 mois.

Le module longitudinal local augmente avec la température d'immersion la distribution des module sur la section est relativement constantes jusqu'à 40°C. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus après les tests de traction et montrent donc les propriétés obtenues à l'échelle globale reflètent les propriétés obtenues à l'échelle locale. Cependant, une dispersion des rigidités le long de la section s'observe notamment pour les éprouvettes vieilles à 50°C ce qui confirme les faciès de rupture obtenu au MEB.

Concernant les valeurs de duretés moyennes (Tableau 27), elles sont globalement constantes après 360 jours d'immersion, excepté à 50°C où une augmentation est notable, ce qui confirme également les résultats obtenus en traction.

T (°C)	Temps d'immersion (jours)	E (GPa)	D (GPa)
-	Non vieilli	$5,27 \pm 0,72$	$0,244 \pm 0,031$
25°C	360	$4,87 \pm 0,45$	$0,196 \pm 0,032$
40°C	360	$6,29 \pm 0,56$	$0,245 \pm 0,029$
50°C	360	$7,11 \pm 0,62$	$0,272 \pm 0,030$

Tableau 27 : Évolution du module longitudinal moyen et de la dureté après 12 mois d'immersion.

d. Évolution des masses molaires

La Figure 80 présente l'évolution de la masse molaire moyenne en poids ainsi que l'évolution du nombre moyen de coupures de chaîne au cours du temps déterminé par l'équation 6 du chapitre 2.

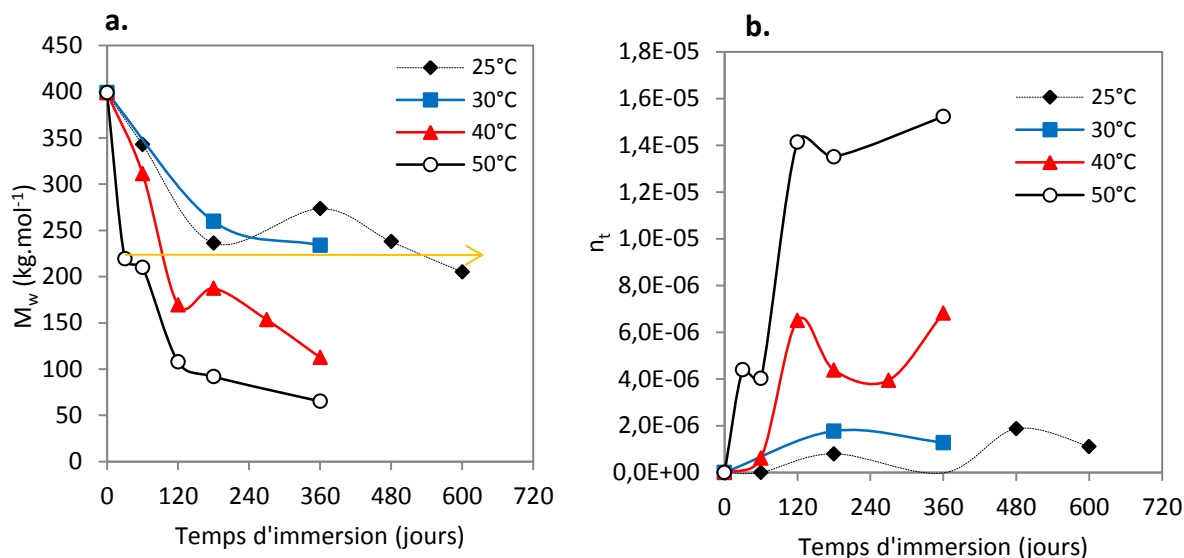


Figure 80 : Évolution de la masse molaire moyenne en poids \bar{M}_w (a) et du nombre de coupure de chaînes n_t (b) en fonction du temps d'immersion pour chaque température.

La Figure 80a montre une diminution de \bar{M}_w au cours du temps d'immersion et cette diminution s'explique par la rupture des chaînes présentes dans la phase amorphe du polymère via la réaction d'hydrolyse. La chute de \bar{M}_w est d'autant plus importante que la température d'immersion est élevée. À 40 et 50°C, la baisse est tout d'abord brutale puis devient beaucoup plus lente après 180 jours d'immersion. Il est intéressant de noter une relation entre le temps d'immersion et la température. En effet, à 25°C, il faut environ 600 jours d'immersion pour atteindre $\approx 200 \text{ kg/mol}$ alors qu'à 50°C, seulement 60 jours suffisent.

L'eau s'attaque prioritairement aux chaînes accessibles, notamment celles-présentes dans la phase amorphe. La phase de ralentissement de la baisse de \bar{M}_w pourrait correspondre à l'attaque des chaînes présentes dans les zones cristallines, plus difficilement hydrolysables. Cependant, on considère souvent que l'eau ne pénètre pas dans la phase cristalline. La diminution de la vitesse s'expliquerait plutôt en raison de la diminution de la concentration des liaisons hydrolysables et également par le côté réversible de l'hydrolyse.

En s'intéressant à la Figure 80b qui représente le nombre moyen de coupures de chaînes en fonction du temps d'immersion, les tendances sont très semblables. Le nombre de coupures de chaînes est très important à 50°C après 4 mois d'immersion et tend à se stabiliser avec le temps. L'effet autocatalytique lié au processus d'hydrolyse, jusque-là infirmé, s'est peut-être produit, au vu de la forme de la courbe à 50°C.

En parallèle, l'indice de polymolécularité du PHBV diminue fortement lorsque la température augmente (Tableau 28), ce qui est logique si l'on considère la diminution des masses molaires associée à des phénomènes de coupures statistiques des chaînes.

T (°C)	Temps d'immersion (jours)	IP
-	Non vieilli	2,3
25°C	360	1,6
30°C	360	1,7
40°C	360	1,4
50°C	360	1,3

Tableau 28 : Évolution de l'indice de poly polymolécularité (IP) du PHBV en fonction de la température d'immersion

La figure 10 représente dans un premier temps l'évolution de l'absorption d'eau en fonction de la masse molaire (Figure 81a). La relation entre ces deux paramètres est simple et quasiment linéaire et confirme que l'augmentation de l'absorption d'eau est due à l'hydrolyse.

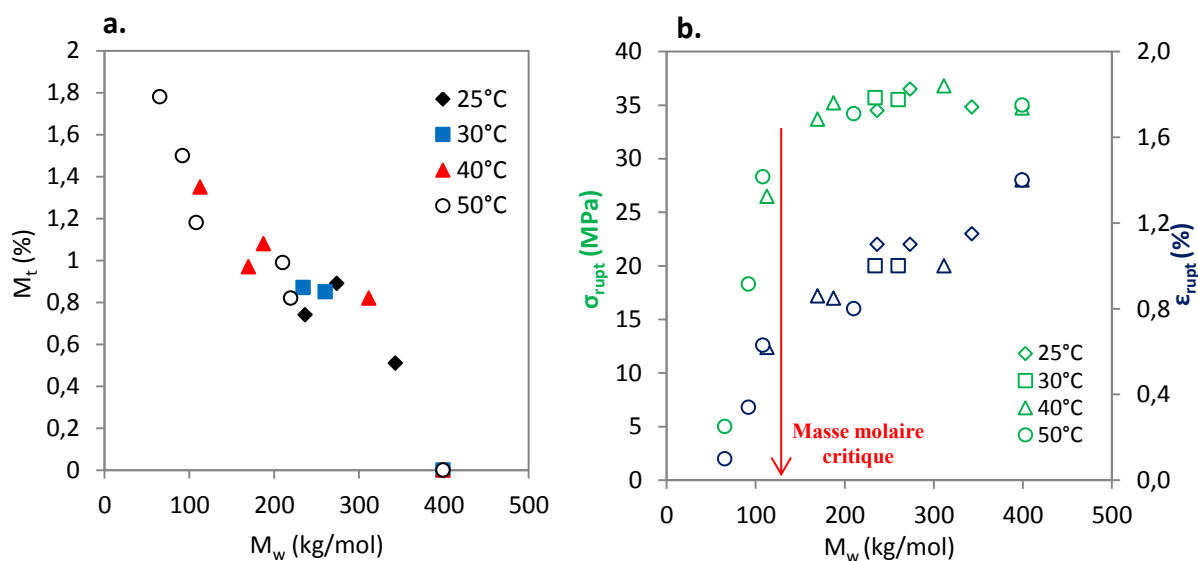


Figure 81 : Évolution de la masse molaire moyenne en poids en fonction de l'absorption d'eau du PHBV (a). Évolution de la contrainte à la rupture (σ_b) et de la déformation à la rupture (ϵ_b) en fonction de la masse molaire moyenne en poids (b).

Dans un autre temps, l'évolution de la contrainte à la rupture ainsi que la déformation à la rupture en fonction de la masse molaire est tracée (Figure 81b). Dans les deux cas, la relation avec l'évolution de la masse molaire n'est pas simple. Une rupture de pente est observée, correspondant à une valeur de masse molaire critique (environ 110 kg.mol^{-1}) en dessous de laquelle les propriétés mécaniques chutent fortement. Cette valeur, obtenue sur éprouvette massive, correspond donc à la fragilisation du polymère et à cet instant, la dégradation n'est plus considérée comme homogène.

e. Évolution des propriétés thermiques

L'évolution des propriétés thermiques du PHBV après 6 et 12 mois d'immersion à différentes températures est présentée dans le Tableau 29. Au premier chauffage, les températures de fusion sont constantes jusqu'à 30°C mais diminuent après une immersion à plus hautes températures. Cette diminution s'accompagne d'une légère augmentation de la cristallinité. Après 12 mois à 50°C, la cristallinité a néanmoins augmenté de 10%, ce qui traduit une réorganisation plus conséquente.

Lors du refroidissement, il n'y a pas de différences significatives. Au 2^{ème} chauffage, les températures de fusion diminuent dans tous les cas et la baisse est d'autant plus accentuée que la température d'immersion est élevée. De plus, les enthalpies de fusion ont légèrement augmenté entraînant une augmentation globale de la cristallinité.

	Immersion (jours)	1 ^{ère} chauffage			Refroidissement		2 ^{ème} chauffage		
		T _m (°C)	ΔH _m (J/g)	χ _c (%)	T _c (°C)	ΔH _c (J/g)	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)	χ _c (%)
	non vieilli	177	74	51	111	75	174	81	55
25°C	180	177	74	51	111	72	173	86	59
	360	177	83	57	109	82	170	90	62
30°C	180	178	75	52	111	77	170	87	60
	360	177	67	46	109	71	168	83	57
40°C	180	171	77	53	108	70	168	81	55
	360	172	70	48	113	70	166	91	62
50°C	180	171	80	54	109	77	167	89	61
	360	166	89	61	110	85	159	95	65

Tableau 29 : Évolution des propriétés thermiques des éprouvettes de PLA vieilles à différentes températures après 6 et 12 mois d'immersion.

L'augmentation de la cristallinité traduit la réorganisation moléculaire liée à la dégradation qui a lieu préférentiellement dans les zones amorphes du polymère. Le PHBV ayant un taux de cristallinité initial relativement élevé, l'évolution du taux de cristallinité avec la dégradation s'avère plus faible que pour le PLA même si elle permet d'expliquer l'augmentation du module d'Young observée précédemment.

Ces tests réalisés en eau distillée ont donc permis de mettre en avant un mécanisme chimique de coupures de chaînes dû à la présence d'eau plus ou moins importante en fonction de la température. L'énergie d'activation, constante dans la gamme de température utilisée, ainsi

que les changements négligeables de la microstructure permettent de d'affirmer que la méthodologie couramment utilisée dans la prédiction de la durée de vie peut être employée dans ce cas.

Le PHBV étant un polymère biodégradable sensible aux attaques bactériennes, il convient de découpler l'effet de l'eau des effets des microorganismes. L'étude du vieillissement en conditions plus réalistes telles que le vieillissement marin (eau de mer naturelle et eau de mer filtrée et renouvelée) nous semble donc essentielle.

2. Immersion en milieu marin

a. Suivi de l'absorption d'eau

La Figure 82 compare l'évolution de l'absorption d'eau des éprouvettes de PHBV vieilles dans les différentes conditions : immersion en milieu marin et en eau distillée.

Le comportement de l'eau ne semble pas dépendre du milieu (eau de mer filtrée et renouvelée et eau distillée). Néanmoins, l'immersion en conditions naturelles implique un comportement de sorption différent de ceux obtenues en eau de mer filtrée et renouvelée, à température constante. En effet, la température de l'eau de mer naturelle varie de 8 à 21°C influençant fortement le comportement diffusif au cours de l'immersion.

Cependant, le milieu d'immersion a une influence sur les valeurs du plateau à saturation. En effet, à 25 et 40°C, les éprouvettes immergées en eau de mer absorbent légèrement moins d'eau que celles immergées en eau distillée. Le potentiel chimique de l'eau tend à diminuer lorsque la concentration en solutés augmente (loi de Henry), ce qui explique une quantité d'eau légèrement plus faible en milieu marin [107].

De même que pour une immersion en eau distillée, la déviation du phénomène Fickien observée à 40°C ne permet pas une détermination rigoureuse des coefficients de diffusion. Néanmoins, en utilisant les données expérimentales obtenues aux temps courts (partie linéaire de la courbe), l'énergie d'activation obtenue dans ces conditions est d'environ 50 kJ/mol, comparable aux valeurs présentées précédemment (chapitre 4 I-1-a).

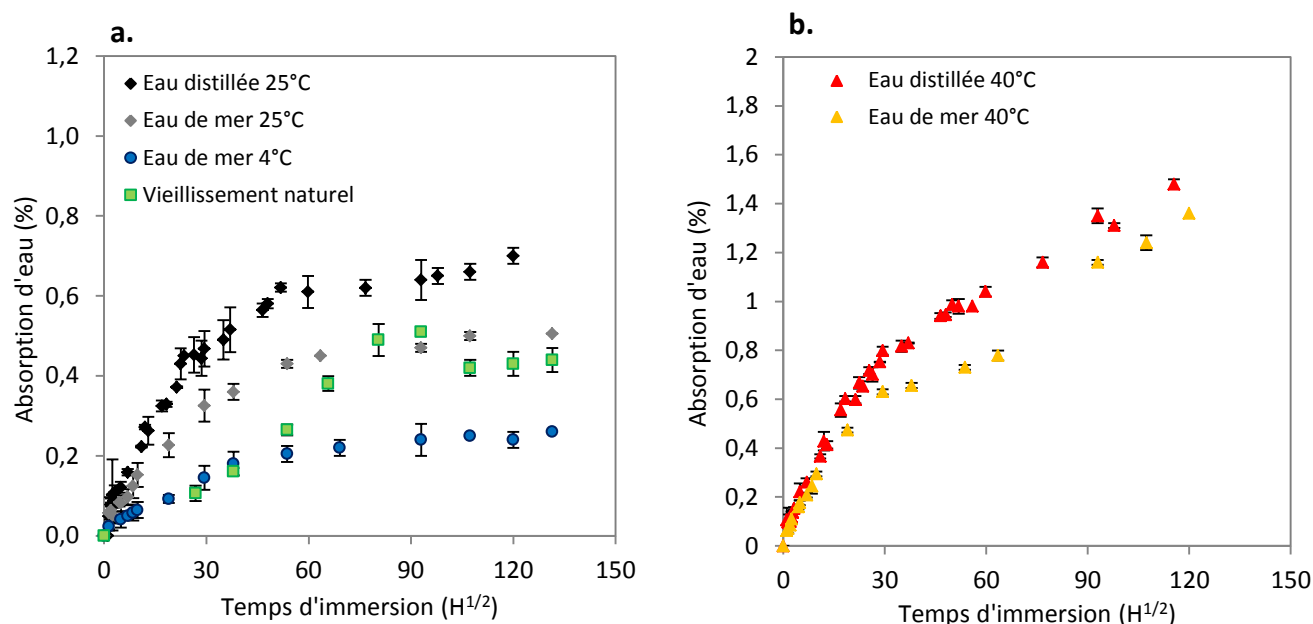


Figure 82 : Comparaison de l'absorption d'eau des éprouvettes de PHBV immergées dans différents milieux (a) à faible température (b) à 40°C

Un autre phénomène, présenté par la suite, comme la perte de masse des éprouvettes ne facilite pas le calcul de ces coefficients de diffusion.

T (°C)	milieu d'immersion	M_{∞} (%)
	vieillissement naturel	$0,44 \pm 0,05$
4°C	eau de mer	$0,22 \pm 0,03$
25°C	eau distillée	$0,62 \pm 0,03$
	eau de mer	$0,47 \pm 0,02$
40°C	eau distillée	$0,89 \pm 0,05$
	eau de mer	$0,78 \pm 0,03$

Tableau 30 : valeurs des plateaux à saturation et hypothétiques du PHBV immergés dans différentes conditions.

b. Observations microscopiques

Les clichés MEB correspondants au faciès de rupture des éprouvettes vieilles de PHBV révèlent qu'elles ont globalement conservé le même type de rupture et la même apparence qu'avant immersion (Figure 83a). Ce premier point confirme les résultats obtenus en eau distillée et permettent d'affirmer que le PHBV, pour des éprouvettes de 4 mm, ne se dégrade pas à cœur, quel que soit le milieu d'immersion et la température. Cependant, en se focalisant toujours sur les faciès de rupture mais plus précisément près de la surface (Figure 83-2a et 10-

5a), des irrégularités de surface peuvent être observées notamment pour les éprouvettes vieilles en conditions naturelles et en eau de mer naturelle et renouvelée à 40°C.

Le PHBV non vieilli présente une surface homogène et uniforme (Figure 83-1b). Après deux ans d'immersion en eau de mer naturelle, les changements sont nettement plus notables en surface (Figure 83-2b) qu'au cœur de l'éprouvette confirmant les observations précédentes. En effet, la surface est devenue totalement hétérogène et rugueuse avec l'apparition de nombreux trous et de pores à la surface de l'échantillon, dont la sévérité dépend de la température d'immersion (Figure 83-3b, 4b et -5b).

D'autres phénomènes d'ordre biologique pourraient expliquer la dégradation de surface de l'éprouvette. Des comptages bactériens ont été réalisés dans chaque milieu et sont rapportés dans le Tableau 31. Dans l'eau de mer naturelle ainsi que dans l'eau de mer filtrée et renouvelée à 40°C, les comptages sont du même ordre de grandeur. Concernant les cuves d'eau de mer à 4 et 25°C, il n'y a pas de différences significatives.

	Comptage bactérien (CFU/mL)
Eau de mer naturelle	17000
Cuve à 4°C	3400
Cuve à 25°C	1600
Cuve à 40°C	17000

Tableau 31 : Comptage bactérien réalisé pour chaque milieu étudié (CFU = Colony-forming unit)

Les PHA sont sensibles aux attaques bactériennes [173], [226] mais il s'est avéré qu'il n'y a visiblement peu de lien entre le nombre de bactéries présentes et le degré de dégradation de l'éprouvette en surface. Imam *et al.* [143] ont mis en avant que le paramètre principal gouvernant la dégradation était la population de bactéries présente et non la quantité.

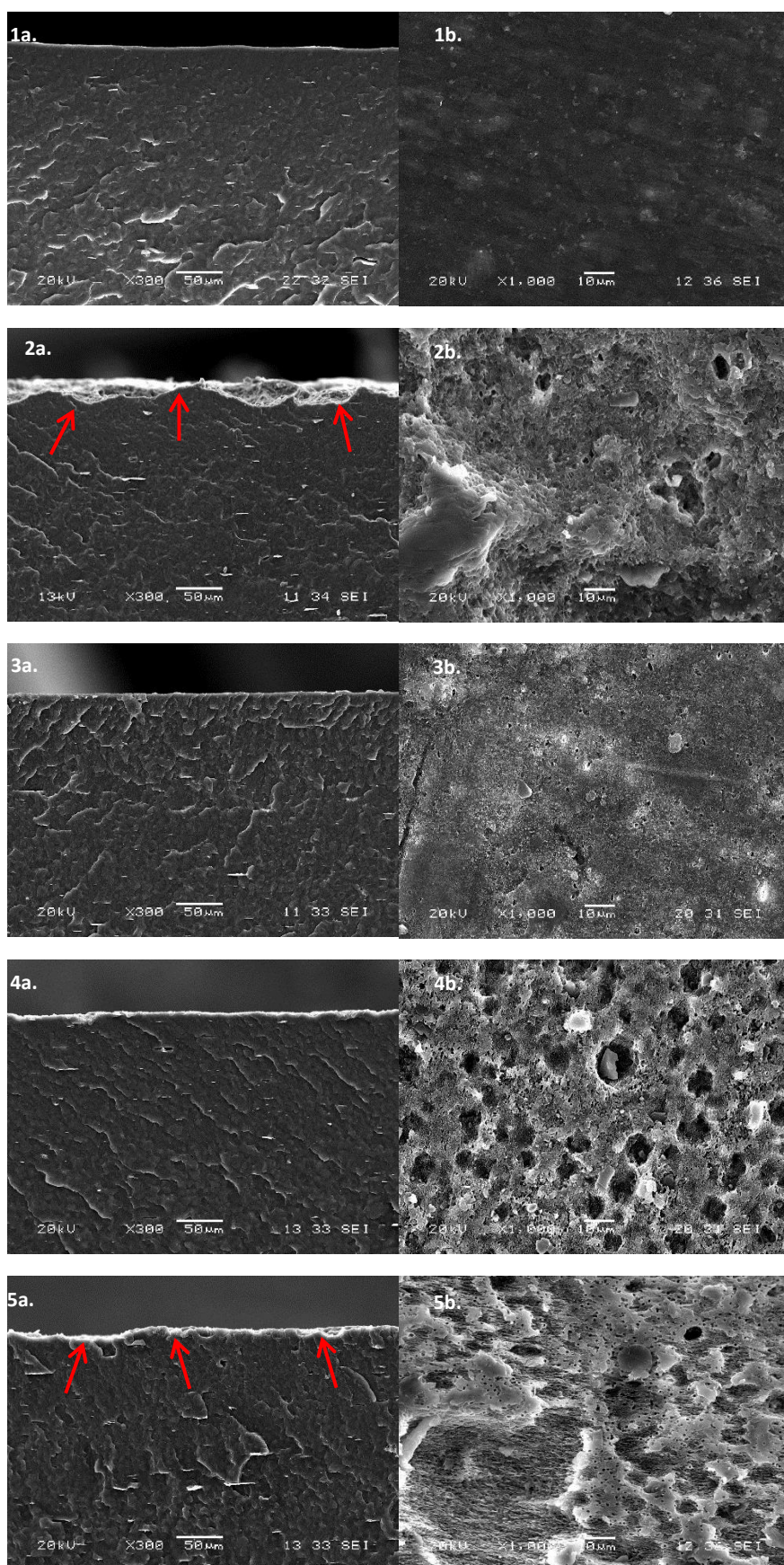


Figure 83: Faciès de rupture des éprouvettes de PHBV (a) et observation de la surface (b) des éprouvettes non vieilles (1), vieillis 12 mois en conditions naturelles (2), à 4°C (3), 25°C (4) et 40°C (5) en eau de mer filtrée et renouvelée.

Dans le but de quantifier cette dégradation, le suivi de la perte de masse ainsi que de l'évolution de la rugosité de surface ont été étudiés.

c. Suivi de la masse

La Figure 84 présente l'évolution de la perte de masse des éprouvettes de PHBV et de la rugosité de surface en fonction du temps d'immersion pour chaque température.

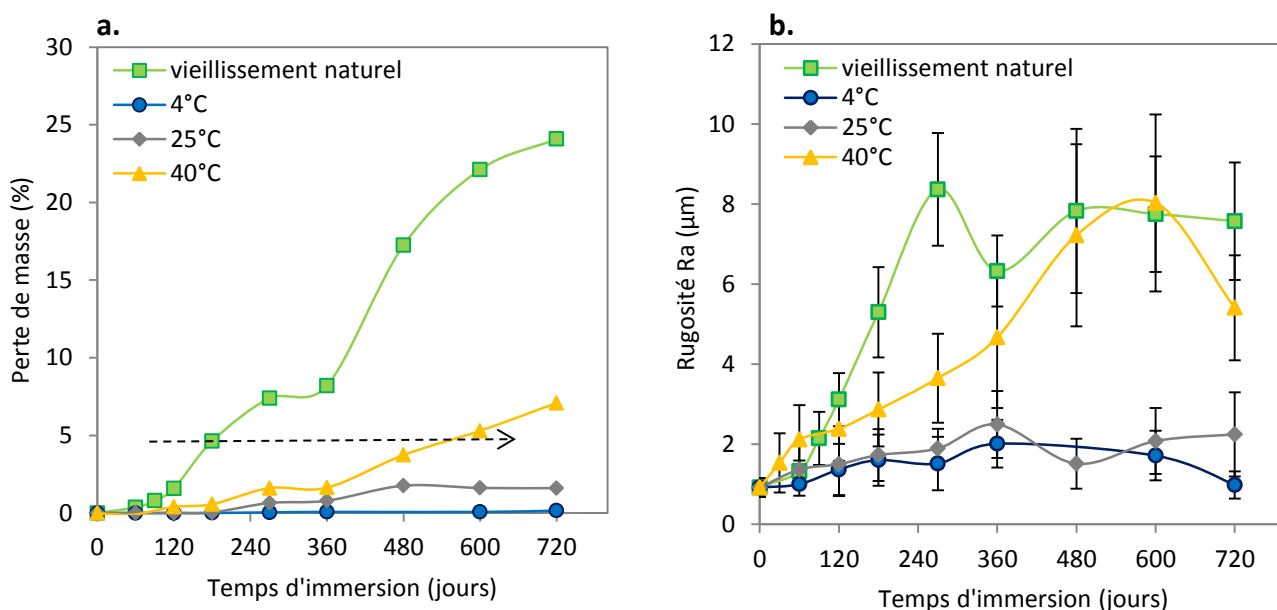


Figure 84 : Évolution de la perte de masse des éprouvettes (a) et de la rugosité de surface (b) en fonction du temps d'immersion à différentes températures.

La température accélère la diffusion de l'eau au sein du polymère ainsi que la cinétique de dégradation comme nous avons pu le constater sur le PLA. Toutefois, concernant la perte de masse du PHBV, le milieu naturel (faune et flore) exerce une influence très importante avec une perte de l'ordre de 25 % après 2 ans d'immersion. Une dégradation enzymatique peut donc être suggérée. Concernant les éprouvettes vieilles dans les cuves d'eau de mer filtrée et renouvelée, les pertes de masses sont nettement moins significatives et semblent davantage dépendre de la température et donc de la population bactérienne présente. À 40°C, une perte de masse de 7% est observée après deux ans d'immersion mais celle-ci est quasiment négligeable à 4 et 25°C.

Des analyses complémentaires ont été réalisées en évaluant la rugosité de surface des éprouvettes après chaque prélèvement. Malgré une dispersion des résultats élevée, on peut constater que l'augmentation de rugosité la plus importante est observée dans le cas du vieillissement naturel. Elle augmente rapidement jusqu'à 9 mois d'immersion, puis diminue

avant de se stabiliser entre 7 et 8 μm . À 40°C, l'augmentation de rugosité est plus progressive pour atteindre 8 μm environ après 600 jours d'immersion en eau de mer filtrée et renouvelée. En revanche, après deux ans d'immersion à 4 et à 25°C, l'évolution de la rugosité de surface peut être considérée comme négligeable. Ces résultats sont en accord avec l'évolution de la perte de masse et les clichés MEB.

En considérant les valeurs de rugosité des éprouvettes vieillies en conditions naturelles, elles mettent en avant un mécanisme de dégradation couche par couche (Figure 85), ce qui a déjà été observé dans la littérature [226], [227]. Ce phénomène apparaît également après 600 jours pour les éprouvettes vieillies en eau de mer filtrée et renouvelée à 40°C, avec une diminution de la rugosité après 720 jours.

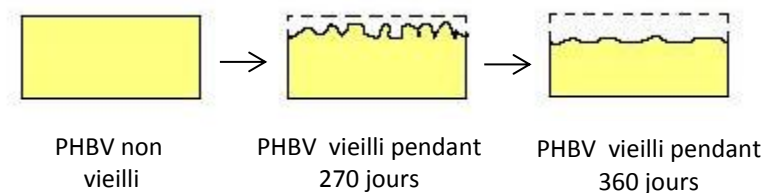


Figure 85 : Évolution de la surface des éprouvettes vieillies en conditions naturelles.

Il est intéressant de noter qu'il y a une relation entre la perte de masse et l'évolution de la rugosité de surface. En effet, le maximum de rugosité R_a est atteint après 9 mois en conditions naturelles et après 20 mois en immersion à 40°C. En comparant les temps d'immersion sur la Figure 84a, les valeurs maximales de rugosité correspondent quasiment au même pourcentage de perte de masse, environ 6% (indiqué par la flèche noire).

Ces résultats confirment les observations MEB et indiquent que la dégradation se produit initialement à la surface des échantillons. Le suivi de la rugosité associé à la perte de masse des échantillons sont deux techniques intéressantes pour suivre et quantifier la dégradation du PHBV en milieu marin. Cependant, ce mécanisme de dégradation doit être pris en compte dans la méthodologie de prédiction la durée de vie et la perte de masse ne peut être considérée comme un indicateur judicieux.

d. Propriétés mécaniques

L'évolution des propriétés mécaniques des éprouvettes de PHBV est étudiée après immersion en milieu marin. Les comportements mécaniques sont tout d'abord exposés. Les évolutions de la contrainte et de la déformation à la rupture des éprouvettes vieillies à 40°C en milieu marin

sont ensuite présentées et comparées aux résultats obtenus en eau distillée. Puis l'évolution globale des propriétés mécaniques des éprouvettes vieillies dans toutes les conditions est décrite.

i. Comportement mécanique

Le comportement des éprouvettes vieillies pendant 12 mois est présenté à la Figure 86. À l'état mouillé, il n'y a pas de différences significatives entre tous les milieux. La dégradation pilotée par la diffusion d'eau et accélérée par la température contrôle l'évolution du comportement mécanique du PHBV. En effet, dans le cas d'une immersion à 40°C, à l'état mouillé, la résistance et la ductilité du PHBV ont diminuées dans les deux milieux.

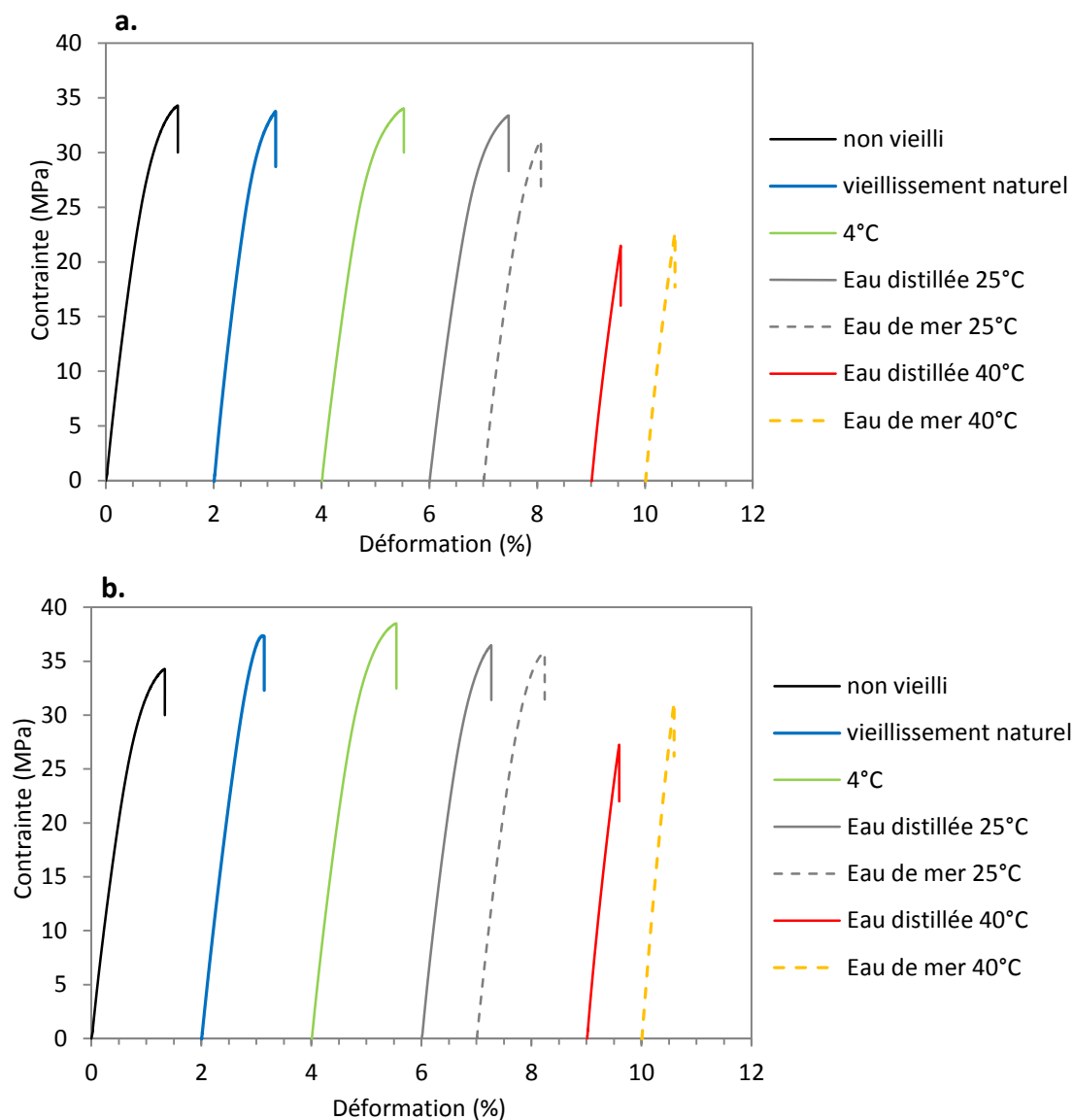


Figure 86 : Comportement mécanique des éprouvettes de PHBV vieillies pendant 12 mois en conditions naturelles, en eau de mer filtrée et renouvelée à 4, 25 et 40°C : à l'état mouillé (a) et à l'état sec (b).

À l'état sec, le comportement est devenu plus fragile après une immersion en eau distillée qu'une immersion en eau de mer (Figure 86b). Néanmoins, dans les 2 cas, le non-retour aux propriétés initiales indique que des endommagements de nature chimique, et donc irréversibles, se sont produits.

Nous avons montré précédemment que les éprouvettes subissent une perte de masse plus ou moins conséquente en fonction du milieu marin étudié. La contrainte à la rupture correspond à la force divisée par la section de l'éprouvette. Dans ce cas, la perte de masse engendre une diminution de la section, qui entraîne une baisse de la force mais pas de la contrainte. La zone dégradée en surface ne pilote donc pas les propriétés de rupture des éprouvettes.

ii. Évolution des propriétés mécaniques

La Figure 87 compare l'évolution de la contrainte à la rupture et de la déformation à la rupture en fonction du temps d'immersion dans le cas d'une immersion en eau distillée et en eau de mer filtrée et renouvelée à 40°C. Les résultats correspondants à un vieillissement de deux ans sont présentés seulement pour le milieu marin. Les propriétés concernant les autres types de vieillissements après 12 mois d'immersion sont répertoriées dans le Tableau 7.

En analysant l'évolution de la déformation à la rupture à l'état mouillé, d'une manière générale, une nette augmentation est observée après seulement 1 mois d'immersion. À l'état sec, la déformation a légèrement diminué traduisant un effet de plastification combiné à un début de dégradation irréversible. Ensuite, les propriétés diminuent progressivement quel que soit le milieu d'immersion. L'évolution de la contrainte à la rupture suit une tendance similaire au cours du temps d'immersion.

Après 2 ans d'immersion en eau de mer filtrée et renouvelée à 40°C, les éprouvettes de PHBV sont devenues inutilisables avec des valeurs pour la contrainte et la déformation à la rupture très faibles. Cette accélération de la dégradation du PHBV est directement liée à l'augmentation de la température.

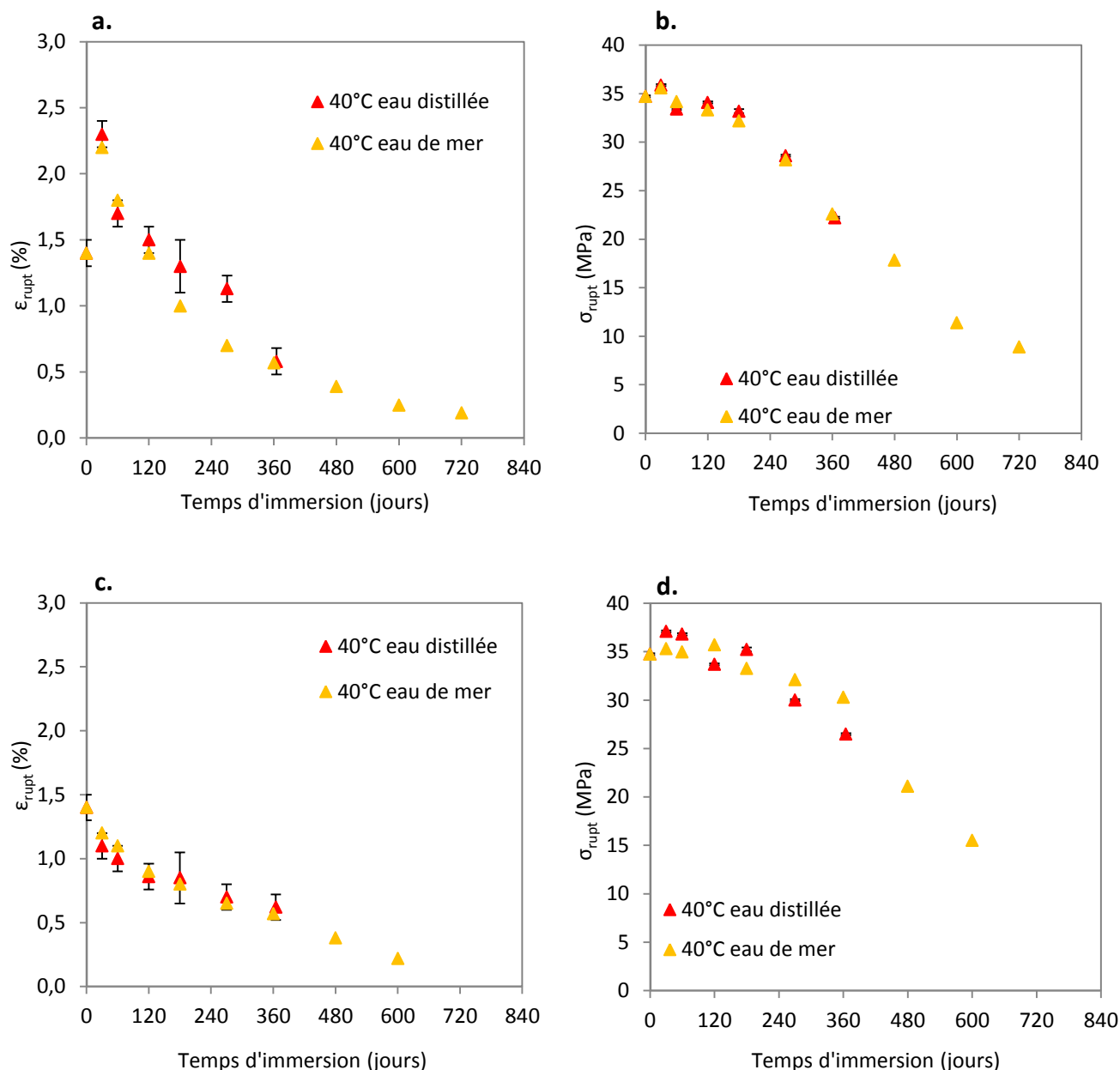


Figure 87 : Évolution de la déformation à la rupture à l'état mouillé (a), à l'état sec (c) et de la contrainte à la rupture à l'état mouillé (b) et à l'état sec (d) pour les éprouvettes vieilles à 40°C.

En considérant les valeurs présentées dans le tableau ci-dessous, l'influence du milieu d'immersion n'est pas clairement établie contrairement à ce que l'on a pu observer avec le suivi des pertes de masse. Après une immersion à 25°C, la dégradation en eau distillée est plus importante avec une baisse de la déformation légèrement plus importante et inversement à 40°C, le vieillissement en eau de mer engendre une baisse de la déformation à la rupture plus sévère mais une contrainte à la rupture plus élevée. Ces résultats laissent penser que des superpositions de phénomènes se produisent et qu'il faut les décorréler pour envisager estimer la durée de vie du PHBV.

Après une immersion à 4°C, la déformation à la rupture des éprouvettes a légèrement augmenté après 12 mois. Dans ce cas, une réorganisation moléculaire, facilitée par la température d'immersion proche de la T_g , pourrait être à l'origine de cette légère augmentation. De plus, les valeurs correspondent à la section de l'éprouvette au temps t , après chaque prélèvement en milieu marin. On peut en déduire que malgré la dégradation en surface observée, les éprouvettes conservent de bonnes propriétés mécaniques.

Milieu	Temps d'immersion (jours)	E (MPa)	σ_{rupt} (MPa)	ε_{rupt} (%)
non vieilli		4390 \pm 102	35 \pm 1,2	1,4 \pm 0,1
Vieilli à l'air	360	5005 \pm 104 + 14	37 \pm 0,6 + 6	1,1 \pm 0 04 -22
vieillessement naturel	360	4687 \pm 168 + 6	36,7 \pm 0,6 - 1	1,1 \pm 0,1 - 22
4°C eau de mer	360	4544 \pm 160 + 4	38,7 \pm 0,2 + 5	1,5 \pm 0.1 + 7
25°C eau distillée	360	5065 \pm 58 + 15	36,5 \pm 0,9 - 4	1,1 \pm 0,03 - 22
25°C eau de mer	360	4614 \pm 102 + 5	36,0 \pm 0,4 - 3	1,2 \pm 0,1 - 16
30°C eau distillée	360	4612 \pm 269 + 5	35,7 \pm 1,6 + 2	1,0 \pm 0.09 - 28
40°C eau distillée	360	4946 \pm 236 + 13	26,5 \pm 1,0 - 25	0,62 \pm 0,04 - 55
40°C eau de mer	360	5531 \pm 81 + 25	30,3 \pm 1,0 - 18	0,57 \pm 0,03 - 60
50°C eau distillée	360	6686 \pm 181 + 150	2,5 \pm 0,5 - 92	0,26 \pm 0,03 - 82

Tableau 32 : Évolution des propriétés mécaniques après 1 an d'immersion dans chacun des milieux

Le milieu d'immersion a un impact modéré sur les propriétés mécaniques et la température semble est le paramètre le plus influent.

e. Évolution de la masse molaire

Un premier mécanisme de dégradation a été mis en avant suite aux observations réalisées précédemment : l'érosion de la surface via un mécanisme de dégradation enzymatique piloté par l'activité bactérienne en milieu marin. En complément, le suivi de la masse molaire des éprouvettes est donc effectué dans le but d'identifier d'autres mécanismes comme par exemple l'hydrolyse (Figure 88).

Pour les éprouvettes vieilles en conditions naturelles, ainsi qu'à 4 et à 25°C en eau de mer filtrée et renouvelée, il n'y pas de différences significatives après 1 an d'immersion. Au-delà,

la baisse de \bar{M}_w est légèrement plus importante pour les éprouvettes vieillies à 25°C. À 40°C, la diminution est très rapide lors des 6 premiers mois avec une baisse de plus de 60%. Elle continue de diminuer jusqu'au 720^{ème} jour d'immersion mais nettement plus lentement.

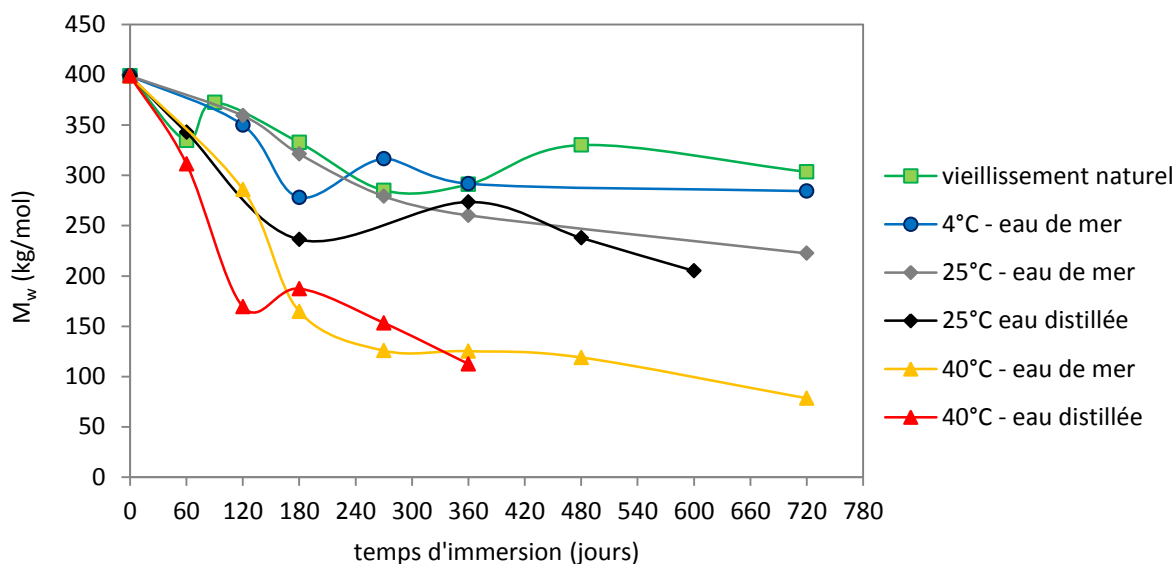


Figure 88 : Évolution de la masse molaire moyenne en poids des éprouvettes de PHBV vieillies en milieu marin en fonction du temps d'immersion.

Lorsque l'on compare les deux milieux d'immersion à 25 et 40°C, la diminution est plus rapide en eau distillée pendant les 6 premiers mois puis les valeurs semblent se rapprocher.

L'augmentation de la température et ses conséquences (augmentation de la prise en eau...) est donc le paramètre régissant la diminution de masse molaire du PHBV par un mécanisme de coupures de chaîne. Un deuxième mécanisme de dégradation est donc clairement identifié et doit être pris en compte dans la prédiction de la durée de vie. Cependant, la coexistence de deux mécanismes complexifie cette prédiction. Cette partie sera décrite plus en détail dans le chapitre suivant.

f. Évolution des propriétés thermiques

Le Tableau 33 présente les différentes propriétés thermiques obtenues après 1 an d'immersion en milieu marin et une comparaison est réalisée entre l'eau distillée et l'eau de mer à 25 et 40°C. Après 12 mois d'immersion en eau de mer naturelle et en eau de mer filtrée et renouvelée à 25°C, une légère baisse de la température de fusion (T_m) est notable au 2^{ème} chauffage, expliquée par les coupures de chaînes observées dans le paragraphe précédent.

La hausse de T_m des éprouvettes vieilles à 4°C au 1^{er} chauffage indique que les chaînes macromoléculaires se sont réorganisées, ce qui peut être à l'origine de l'augmentation des propriétés mécaniques. Le taux de cristallinité a légèrement augmenté au 2^{ème} chauffage traduisant également une réorganisation moléculaire minime du PHBV et ces résultats sont en accord avec l'amélioration non négligeable des propriétés mécaniques.

milieu		1 ^{ère} chauffage			Refroidissement		2 ^{ème} chauffage		
		T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	χ_c (%)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	χ_c (%)
non vieilli		177	74	51	111	75	174	81	55
VN		179	76	52	109	69	171	81	56
4°C	eau de mer	184	68	47	111	77	176	86	59
25°C	eau distillée	177	83	57	109	82	170	90	62
	eau de mer	176	70	48	109	75	171	86	59
40°C	eau distillée	172	70	48	113	70	166	91	62
	eau de mer	173	88	60	110	86	167	98	67

Tableau 33 : Évolution des températures de transition, des enthalpies de fusion et de cristallisation, et du taux de cristallinité au 1^{er} et au 2^{ème} chauffage (avec VN = vieillissement naturel).

Après 12 mois à 40°C, il n'y a pas de différences significatives entre les deux milieux malgré une augmentation de la cristallinité plus marquée lors du vieillissement en eau de mer. Une des explications plausibles de cette augmentation est que les PHA depolyméras, responsables de l'érosion de surface observée sur les éprouvettes, s'attaquent prioritairement aux phases amorphes [228], [229]. L'augmentation de la température entraîne des coupures de chaînes plus importantes et l'une des conséquences directes est la diminution de la température de fusion au 2^{ème} chauffage. Ces résultats sont donc en accord avec ceux obtenus lors des tests de traction et des analyses SEC.

3. Bilan

Le vieillissement hydrothermique du PHBV a été étudié en milieu aqueux. Dans un premier temps, les éprouvettes ont été immergées en eau distillée afin de bénéficier d'un milieu « modèle » permettant de mieux appréhender les mécanismes de dégradation. La température est utilisée pour accélérer la dégradation (25, 30, 40 et 50°C). Dans un second temps, le milieu d'immersion (eau de mer naturelle et eau de mer filtrée et renouvelée) est étudié et

combiné à l'effet de la température. L'objectif de ces essais est d'utiliser les résultats dans le but de prédire la durée de vie du PHBV en milieu aqueux.

Concernant la première partie de l'étude, le suivi de l'absorption d'eau a révélé un comportement typiquement Fickien à 25 et 30°C puis une déviation à partir de 40°C en raison d'une dégradation hydrolytique. Les coefficients de diffusion, dépendent de la température et obéissent à la loi d'Arrhénius. L'augmentation de la teneur en eau distillée au sein du matériau favorise la dégradation hydrolytique par coupure de chaîne comme indiqué par la baisse de la masse molaire (\bar{M}_w). De plus, il existe une masse molaire seuil en-dessous de laquelle le PHBV devient inutilisable dû à la chute de ses propriétés mécaniques, quel que soit l'indicateur choisi (contrainte à la rupture ou déformation à la rupture). Cette valeur critique de masse molaire a été estimée à 110 000 g/mol. Ces coupures de chaînes entraînent une légère modification de la microstructure du PHBV qui explique l'évolution des propriétés mécaniques.

La seconde partie de l'étude s'est focalisée sur le vieillissement marin des éprouvettes de PHBV. L'influence du milieu d'immersion est conséquente puisqu'un nouveau mécanisme associé à la dégradation des PHBV a été identifié après immersion en milieu marin, alors que ce mécanisme n'a pas été mis en évidence dans le cas d'une immersion en eau distillée (exemple de bactéries).

La modification de la surface peut être la conséquence d'un lessivage des produits de dégradation associée à l'hydrolyse des chaînes proches de la surface ou plus probablement à un mécanisme d'érosion de la surface due à une attaque enzymatique, déjà observé dans la littérature dans le cas d'un vieillissement marin [144], [145], [230]. En effet, l'eau de mer est un système complexe riche en sels minéraux et microorganismes. Ces derniers attaquent et érodent petit à petit la surface des éprouvettes via un mécanisme de dégradation enzymatique qui engendre une perte de masse très importante des éprouvettes vieilles en conditions naturelles en comparaison des éprouvettes vieilles en eau de mer filtrée et renouvelée. Concernant les cuves à différentes températures, l'eau de mer est filtrée. Les microorganismes susceptibles d'attaquer la surface des PHBV ont donc une probabilité plus faible d'être présents et le renouvellement de l'eau ne favorise pas la colonisation de la surface.

Les microorganismes, naturellement présent dans l'eau de mer, sont donc capables de dégrader le PHBV en surface. Sudesh et Abe [173] ont proposé un mécanisme de dégradation qui se déroule en deux étapes (Figure 89).

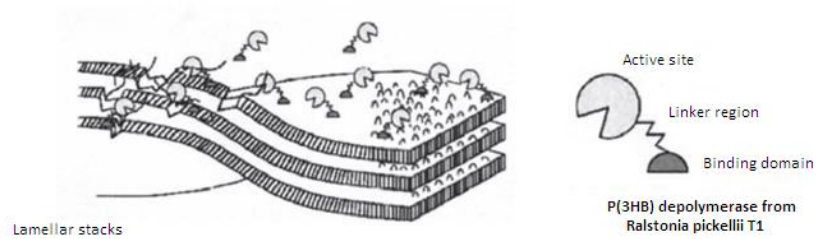


Figure 89 : Proposition d'un modèle de dégradation par Sudesh *et al.* [173].

La première étape consiste à l'adsorption des microorganismes, et plus précisément des « PHA dépolymérase », à la surface du PHBV [231]. Les PHA dépolymérase se fixent aléatoirement à la surface de l'échantillon [232], [233] et sont ensuite capables de sécréter des enzymes susceptibles d'hydrolyser les chaînes de PHBV [166], représentés par le site actif sur la Figure 89. Les enzymes attaquent prioritairement les chaînes présentes dans la phase amorphe mais d'autres enzymes sont aussi capables de s'attaquer à la phase cristalline [234], [235].

Toutefois, la dégradation induite par les microorganismes marins conduit à une dégradation globale et une baisse des propriétés plus faible que la seule action de la température. En effet, les propriétés mécaniques et thermiques semblent moins impactées par le milieu d'immersion que par l'augmentation de la température.

Pour conclure, en immersion en eau distillée, deux mécanismes ont été identifiés : l'absorption d'eau et l'hydrolyse. En Immersion en eau de mer, un troisième mécanisme d'érosion de surface a été mis en avant. Au vu des résultats, seuls ceux correspondant au vieillissement hydrothermique en eau distillée pourront être utilisés pour prédire la durée de vie des PHBV en milieu aqueux.

III. Influence de la géométrie sur la cinétique de dégradation

Dans cette partie, l'objectif est d'étudier l'influence de la géométrie des échantillons sur les cinétiques de dégradation du PHBV dans les différents milieux présentés au cours de ces travaux de thèse. Plus l'échantillon est fin et plus le temps de diffusion devient négligeable devant le temps d'hydrolyse. La diminution de l'épaisseur combinée à l'augmentation de la température peuvent accélérer davantage la cinétique de dégradation. Les différents résultats obtenus dans le cas des films sont donc comparés à ceux des éprouvettes massives.

1. Immersion en eau distillée

De la même manière que pour les éprouvettes, des films de PHBV, d'environ 200 μm d'épaisseur, sont tout d'abord immergés en eau distillée à différentes températures.

a. Suivi de l'absorption d'eau

L'évolution de l'absorption d'eau des films de PHBV immergés à différentes températures est représentée sur la Figure 90. Il est important de rappeler que ce suivi gravimétrique est effectué par pesée manuelle.

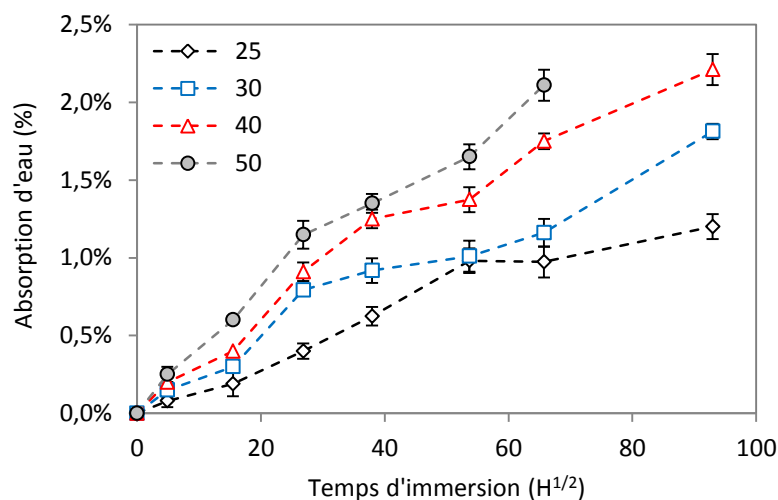


Figure 90 : Évolution de l'absorption d'eau en fonction de la racine carrée du temps des films de PHBV immergés à différentes températures en eau distillée.

Le comportement diffusif des films de PHBV n'est pas clairement défini. À 25 et 30°C, le comportement de type Fickien ne semble pas modifié par la géométrie des échantillons, ce qui traduit une diffusion homogène dans le matériau pour ces températures. À 40 et 50°C, le comportement de l'eau est difficile à déterminer car la relation entre l'absorption d'eau et la racine carrée semble linéaire avec une augmentation progressive de la teneur en eau. Dans un second temps, les films de PHBV absorbent légèrement plus d'eau que les éprouvettes (Figure 72). La différence de mise en œuvre et de microstructure induite peut expliquer cette variation car les éprouvettes sont obtenues par injection alors que les films sont obtenus par extrusion calandrage. Les conséquences de l'eau dans les films sont ensuite observées au microscope électronique à balayage.

b. Observations microscopiques

Les observations microscopiques, représentées à la Figure 91, révèlent les faciès de rupture d'un film de PHBV non vieilli et ceux des films immergés en eau distillée pendant 12 mois à 25, 40 et 50°C.

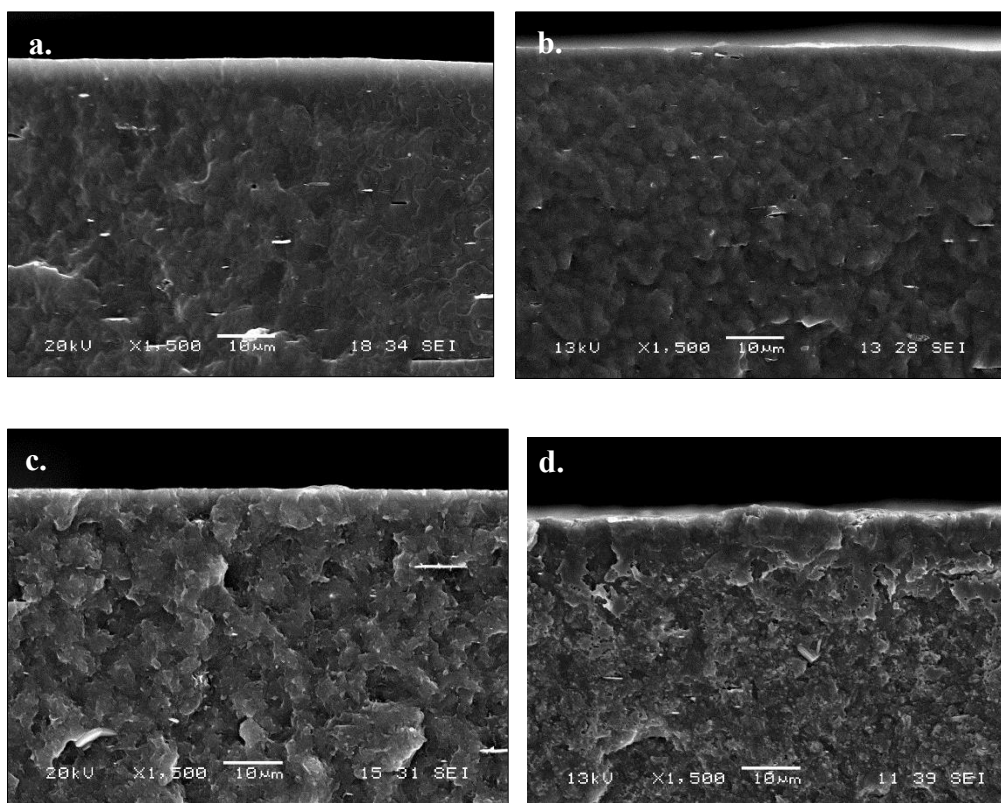


Figure 91 : Faciès de rupture des films de PHBV avant vieillissement (a), et après immersion en eau distillée après 12 mois à 25°C (b), 40°C (c) et 50°C (d).

Les modifications des faciès de rupture des films semblent très proches de celles obtenues sur éprouvettes massives. En eau distillée, les mécanismes de dégradation ne semblent pas être influencés par la géométrie. De plus, le vieillissement à haute température ($> 40^{\circ}\text{C}$) induit une perte de cohésion du matériau qui semble être dû à un mécanisme de rupture inter-sphérolite (Figure 91c et 91d).

De manière analogue aux éprouvettes, une dégradation homogène est constatée avec aucune microcavité au cœur du polymère, typique de la dégradation du PLA.

c. Évolution des propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques sont obtenues par l'intermédiaire de tests de traction uniaxiale. Les conséquences de l'absorption d'eau dans les films sont donc analysées à l'échelle

macroscopique. Dans un premier temps, le comportement mécanique des films est étudié puis l'évolution des différentes propriétés mécaniques, pour chaque température, est présentée en fonction du temps d'immersion puis comparé aux éprouvettes

i. Comparaison du comportement mécanique

La Figure 92 présente une comparaison des comportements mécaniques des films de PHBV vieillis dans les mêmes conditions que les éprouvettes. Après 9 mois à 50°C, les films ont commencé à se fragmenter, rendant la réalisation des tests impossibles. Pour cette température, la comparaison est effectuée après 6 mois d'immersion.

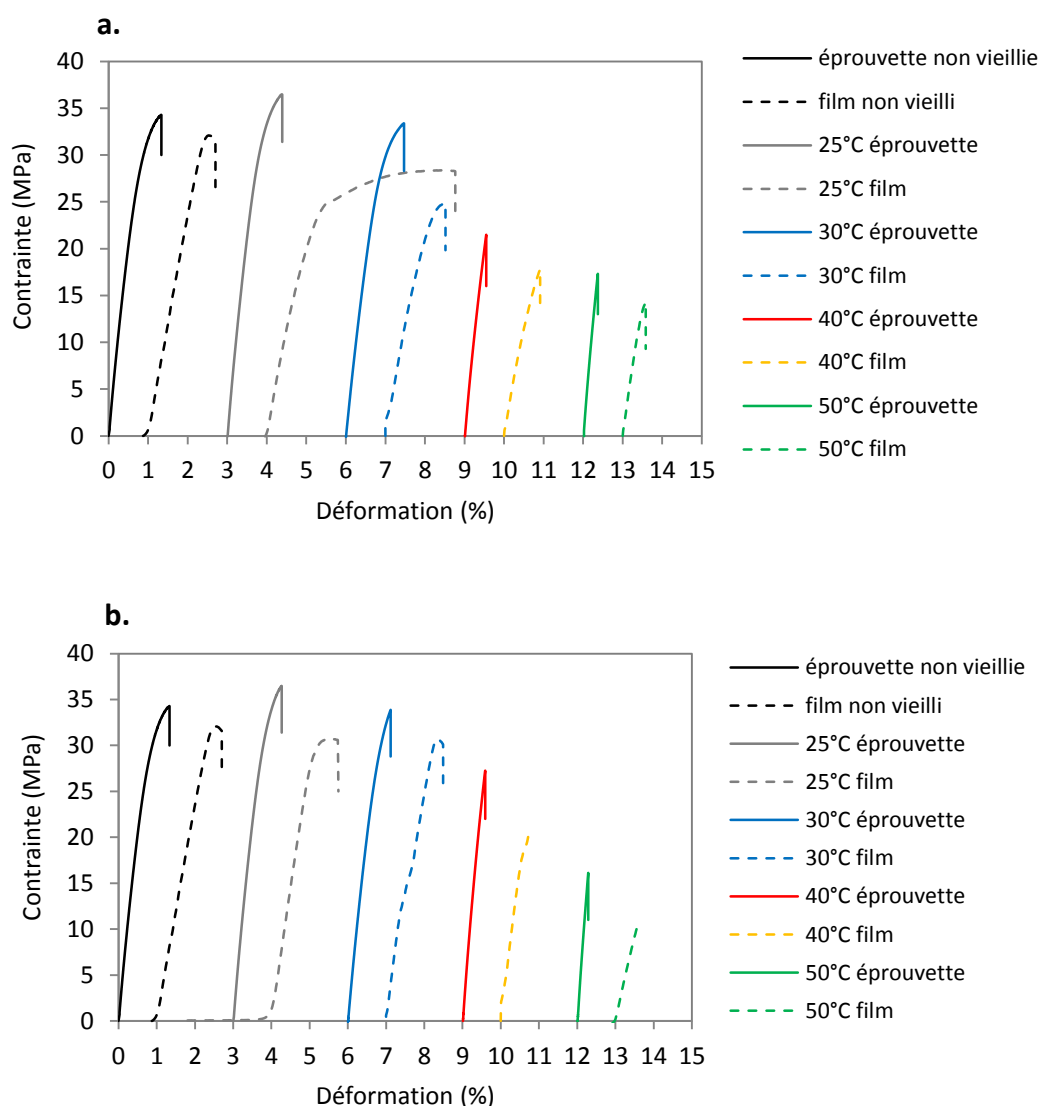


Figure 92 : Évolution du comportement mécanique des films de PHBV en comparaison avec les éprouvettes après 12 mois d'immersion à 25, 30 et 40 et 6 mois à 50°C: à l'état mouillé (a) et à l'état sec (b).

Pour les trois autres températures étudiées en eau distillée, les résultats correspondent à des temps d'immersion de 12 mois. De plus, les comportements des échantillons de PHBV réalisés à l'état mouillé et à l'état sec sont présentés.

Avant vieillissement, le comportement mécanique du film est très proche de celui de l'éprouvette massive. Après 12 mois à 25°C, une nette différence est observée entre les deux géométries à l'état mouillé avec une augmentation non négligeable de la ductilité du film. À l'état sec, les comportements mécaniques obtenus sont très proches malgré une légère augmentation de la ductilité du film par rapport celle du film non vieilli. Ce phénomène, déjà observé précédemment sur le PLA, peut être attribué à quelques coupures de chaînes qui faciliteraient la mobilité moléculaire lors de l'essai de traction. Après 12 mois d'immersion à 30 et 40°C, les comportements sont très proches et deviennent de plus en plus fragile.

ii. Évolution des propriétés mécaniques

La Figure 93 présente l'évolution de la contrainte et de la déformation à la rupture des films de PHBV en fonction du temps d'immersion à différentes températures. Ces résultats correspondent aux tests de traction réalisés à l'état sec.

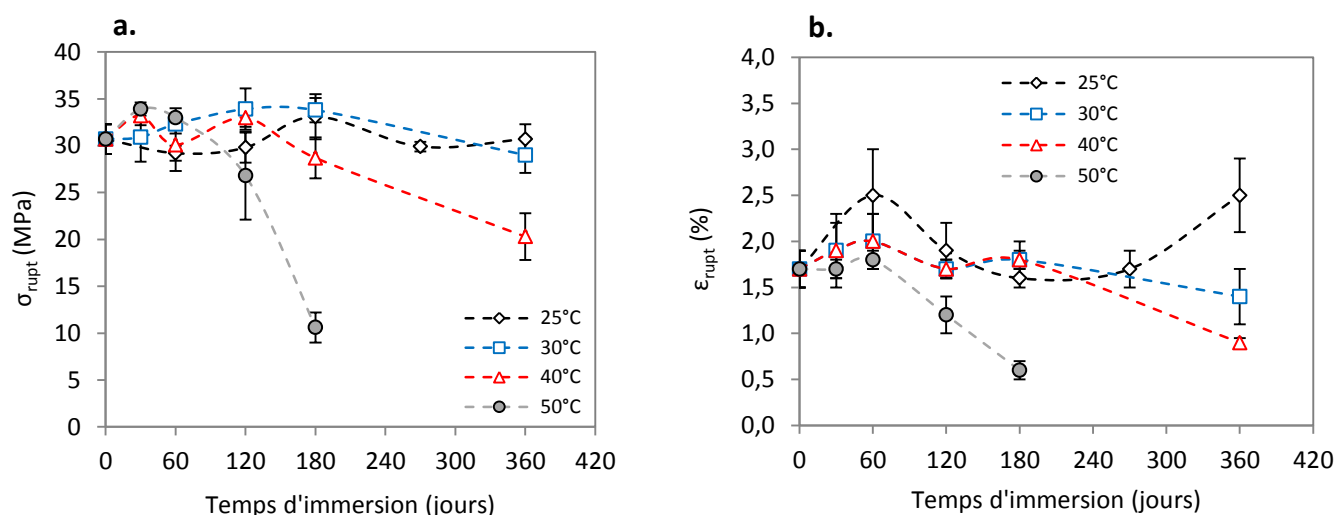


Figure 93 : Évolution de la contrainte à rupture (a) et de la déformation à la rupture (b) en fonction du temps d'immersion à l'état sec.

À faible température (25 et 30°C), la contrainte à la rupture est relativement constante après 12 mois d'immersion. À partir de 6 mois d'immersion à 40°C, elle diminue progressivement avec le temps d'immersion pour atteindre une valeur d'environ 20 MPa après 12 mois. Une tendance similaire est observée après une immersion à 50°C, mais avec une chute plus

conséquente après 6 mois (Figure 93a). Concernant l'évolution de la déformation à la rupture des films vieillis à 25°C, une augmentation non négligeable est observée après 12 mois d'immersion. Ce cas, déjà observé dans le cas du PLA, est attribué à une augmentation de la mobilité moléculaire facilitée par quelques coupures de chaînes. Les chaînes légèrement plus courtes s'orientent plus facilement lors du test de traction et entraîne une augmentation de la déformation. Dans le cas d'une immersion à 30°C, la déformation est relativement constante au cours du temps même si une légère baisse est observée après 12 mois. Pour les hautes températures, il faut attendre 6 mois pour avoir des répercussions d'ordre mécanique à 40°C et seulement 2 mois à 50°C.

Le Tableau 34 présente l'évolution des propriétés mécaniques, après séchage pour chaque géométrie, en fonction du temps d'immersion. Les propriétés initiales étant différentes, nous focaliserons sur leur évolution.

	Milieu	Immersion	E (MPa)	Evolution	σ_b (Mpa)		ε_b (%)	
	éprouvette film	non vieilli	4390 \pm 102 2501 \pm 129		35 \pm 1,2 30,7 \pm 2,0		1,4 \pm 0,1 1,7 \pm 0,2	
25°C	éprouvette film	360	5065 \pm 58	+ 15	36,5 \pm 0,9	+ 4	1,7 \pm 0,03	+ 21
		360	2840 \pm 130	+ 13	30,7 \pm 1,6	=	2,5 \pm 0,4	+ 47
30°C	éprouvette film	360	4612 \pm 269	+ 5	35,7 \pm 1,6	+ 2	1,0 \pm 0,1	- 29
		360	3405 \pm 154	+ 36	29,0 \pm 1,9	- 5	1,4 \pm 0,3	- 18
40°C	éprouvette film	360	4946 \pm 236	+ 12	26,5 \pm 1,0	- 24	0,6 \pm 0,04	- 56
		360	3421 \pm 100	+ 36	20,3 \pm 2,5	- 34	0,9 \pm 0,1	- 47
50°C	éprouvette film	180	5686 \pm 72	+ 30	18,3 \pm 3,0	- 48	0,3 \pm 0,08	- 79
		180	2513 \pm 158	=	10,6 \pm 1,6	- 66	0,6 \pm 0,1	- 65

Tableau 34 : Comparaison des propriétés mécaniques entre les films et les éprouvettes.

La déformation à la rupture a également augmenté dans le cas de l'éprouvette vieillie à 25°C. Cette observation se veut rassurante car les mécanismes généraux associés à la dégradation hydrolytique ne semblent pas dépendre pas de la géométrie. À 30°C, l'augmentation du module d'Young est supérieure dans le cas du film mais la diminution de la déformation à la rupture est inférieure comparativement à celle l'éprouvette. Pour les hautes températures, les évolutions des propriétés mécaniques sont globalement très proches. Néanmoins, la diminution de la résistance est plus marquée dans le cas des films et la diminution de la déformation plus importante dans le cas des éprouvettes. D'une manière générale, la rigidité

des échantillons de PHBV augmente au cours du temps. Cependant, à 50°C, le module d'Young a diminué après 6 mois pour retrouver les propriétés initiales du polymère, synonyme d'un endommagement.

Globalement, des tendances similaires sont observées sur les comportements mécaniques. Malgré une baisse de la contrainte à la rupture légèrement plus rapide pour les films, l'influence de la géométrie n'est pas clairement identifiée et l'augmentation de la température semble être le principal paramètre gouvernant la dégradation.

d. Évolution des masses molaires

La Figure 94 compare l'évolution de la masse molaire des films et des éprouvettes immergés en eau distillée à différentes températures. Avant vieillissement, une légère variation de la masse molaire initiale entre le film et l'éprouvette peut s'expliquer par des procédés de mise en œuvre différentes mais sont globalement du même ordre de grandeur.

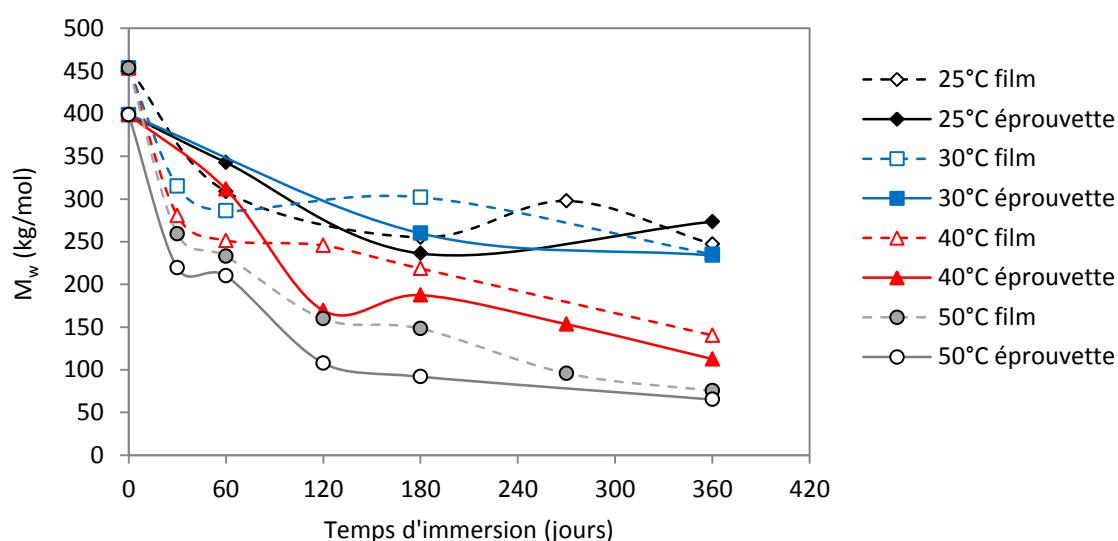


Figure 94 : Évolution des masses molaires en fonction du temps à différentes températures.

À 25 et 30°C, \bar{M}_w diminue pendant les deux premiers mois d'immersion puis devient relativement constante. Après 12 mois d'immersion, il n'y a pas de différence significative entre les films et les éprouvettes.

Pour les hautes températures, les évolutions de \bar{M}_w des films et des éprouvettes en fonction du temps sont encore très proches. La diminution est très rapide après 1 mois d'immersion, puis continue de diminuer progressivement jusqu'à 12 mois. De plus pour ces deux températures, la baisse de \bar{M}_w est plus importante dans les cas des éprouvettes ce qui est en accord avec les

valeurs de déformation à la rupture obtenues. Ces résultats permettent de dire que, malgré la variation d'épaisseur, les comportements observés entre les films et les éprouvettes sont très proches.

e. Évolution des propriétés thermiques

Le Tableau 35 répertorie les températures de transition des échantillons de PHBV ainsi que les enthalpies de fusion et de cristallisation avant et après 12 mois d'immersion à différentes températures.

	Géométrie	Immersion	1 ^{re} chauffage			Refroidissement		2 ^{me} chauffage		
			T _m (°C)	ΔH _m (J/g)	χ _c (%)	T _c (°C)	ΔH _c (J/g)	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)	χ _c (%)
	éprouvette film	non vieilli	177	74	51	111	75	174	81	55
			172	62	42	113	65	171	78	54
25°C	éprouvette film	360	177	83	57	109	82	170	90	62
		360	170	69	47	114	68	171	77	56
30°C	éprouvette film	360	177	67	46	109	71	168	83	57
		360	169	65	45	114	71	171	81	56
40°C	éprouvette film	360	172	70	48	113	70	166	91	62
		360	171	72	49	114	73	169	84	57
50°C	éprouvette film	360	166	89	61	110	85	159	95	65
		360	162*	82	56	106	69	149	69	47

Tableau 35 : Évolution des températures de transitions, des enthalpies de cristallisation et de fusion, et des taux de cristallinité au 1er chauffage, au refroidissement et au 2ème chauffage (* pic dédoublé).

Avant vieillissement, les films de PHBV et les éprouvettes n'ont pas les mêmes températures de fusion que ce soit au premier ou au deuxième chauffage. Au premier chauffage, le taux de cristallinité est légèrement plus faible pour les films. Cependant, il est intéressant de noter que lorsque l'histoire thermique du polymère est effacée, les taux de cristallinité sont quasiment égaux.

À 25 et 30°C, les températures de fusion, constantes lors de la deuxième chauffe, révèlent que les répercussions de la dégradation due à l'absorption d'eau à ces températures sont pour le moment réversibles. Par contre, concernant les films vieillis à 40 et 50°C, des modifications plus importantes sont notables. Au premier chauffage, de même que pour les éprouvettes, une baisse de la T_m est observée avec l'apparition d'un dédoublement du pic de fusion dans le cas des films vieillis à 50°C. De plus, la baisse est nettement plus importante au deuxième

chauffage pour le film vieilli à 50°C pendant 12 mois. Ces résultats sont en accord avec les résultats SEC obtenus précédents et ne permettent pas d'identifier clairement quelle géométrie se dégrade la plus rapidement.

Concernant le taux de cristallinité, il augmente pour chaque température au 1^{er} chauffage avec une augmentation supérieure à 10% à 50°C. Au 2^{ème} chauffage, il reste relativement constant après 12 mois d'immersion pour chaque température excepté à 50°C où il a plutôt tendance à diminuer. Dans la littérature, cette baisse de la cristallinité est attribuée à la dégradation des zones cristallines, normalement plus résistante à la dégradation hydrolytique. Ceci traduit donc un endommagement avancé des films, corroborant avec les essais mécaniques dont les tests ont été impossibles après 12 mois d'immersion.

Après avoir analysé les différents effets liés à un vieillissement en eau distillée à différentes températures, il convient de comparer le vieillissement des films de PHBV immergés en milieu marin avec les résultats dans le cas des éprouvettes.

2. Immersion en eau de mer

De la même manière que pour les éprouvettes, les films sont immergés en milieu marin dans le but d'étudier l'influence du milieu sur la cinétique de dégradation du PHBV et également sur les mécanismes de dégradation.

a. Suivi de l'absorption d'eau

La Figure 95 représente l'évolution de l'absorption d'eau des films de PHBV en fonction de la racine carrée du temps en fonction du milieu d'immersion.

Dans un premier temps, l'augmentation de la température influence la quantité d'eau absorbée des films. De plus, contrairement à l'eau distillée, les quantités d'eau absorbées sont comparables à celle des éprouvettes. Cependant, aucun des films étudiés n'arrive à saturation.

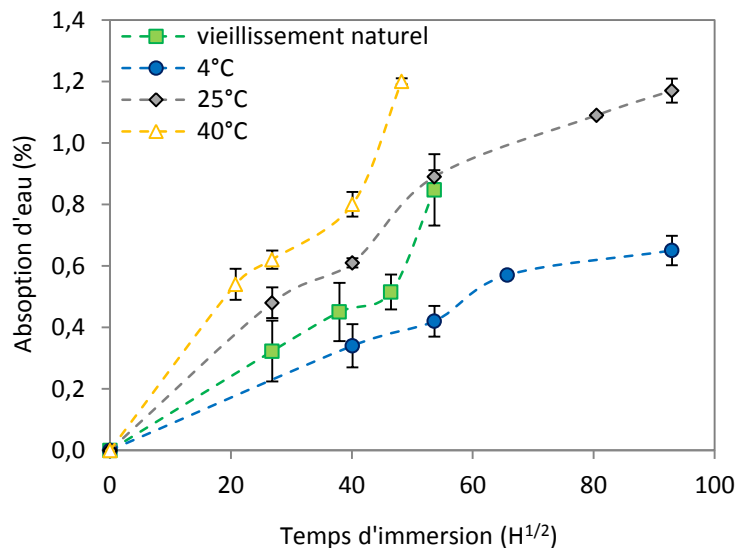


Figure 95 : Évolution de l'absorption d'eau en fonction de la racine carrée du temps des films de PHBV vieilliss en conditions naturelles et à différentes températures en eau de mer filtrée et renouvelée.

En complément, des essais de DVS ont donc été réalisés sur des films d'environ 40 μm pour à 4, 25 et 40°C. La Figure 96a présente les courbes obtenues pour chaque température.

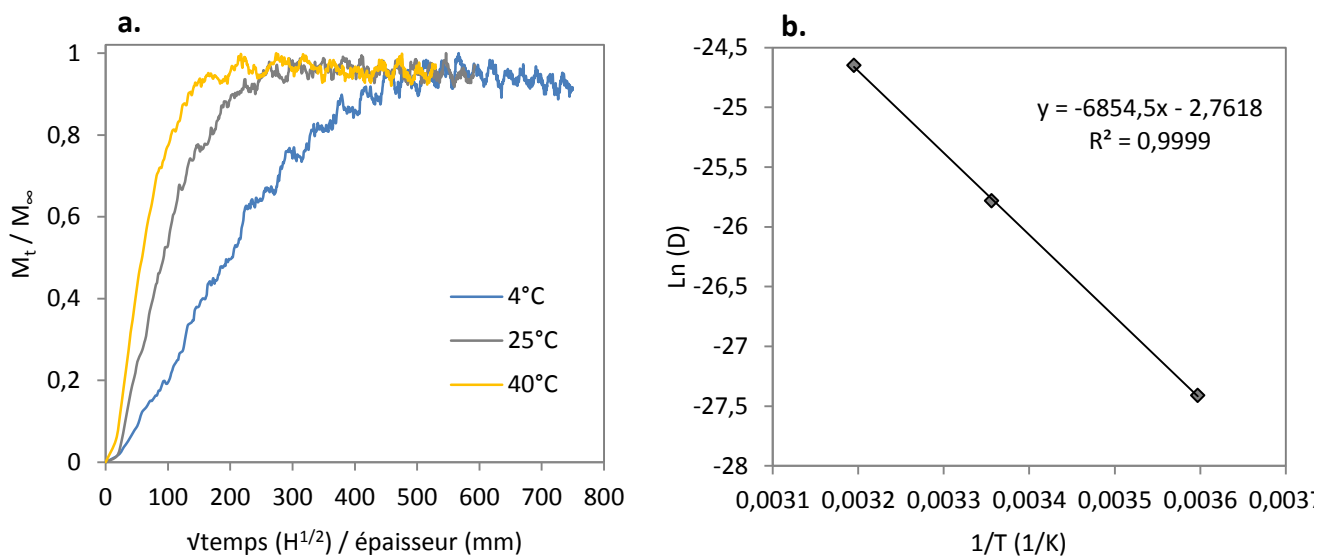


Figure 96 : Tracé de M_t/M_∞ en fonction de la racine carrée du temps divisé par l'épaisseur obtenus par DVS à différentes températures et pour une humidité relative de 50% (a) et identification de l'énergie d'activation correspondante (b).

La partie initiale de la courbe est linéaire et elle est suivie de l'apparition d'un plateau à saturation, traduisant typiquement un comportement Fickien. La Figure 96b révèle une relation linéaire ($R^2=0,99$) entre $\ln D$ et l'inverse de la température. Les coefficients de diffusion obtenus pour les films de PHBV dépendent de la température (Tableau 36) et obéissent donc à la loi d'Arrhénus.

T°C	D .10 ⁻¹² (m ² /s) film	D .10 ⁻¹² (m ² /s) éprouvette
4	1,25	-
20	-	1,9
25	6,35	-
30	-	3,6
40	19,7	8,0

Tableau 36 : Valeurs numériques des coefficients de diffusion obtenus grâce à la méthode DSV.

En considérant les valeurs de D obtenus pour les films et les éprouvettes, les valeurs sont du même ordre de grandeur. Cependant, la diffusion de l'eau semble plus rapide dans le cas des films de PHBV (Tableau 36).

b. Observations optiques et microscopiques

Contrairement au vieillissement en eau distillée, la géométrie étudiée semble plus impactée par le milieu marin car les changements optiques et microscopiques sont nettement plus importants. La Figure 97 représente l'évolution de l'aspect du film après un vieillissement en eau de mer filtrée et renouvelée pendant 4 mois à 40°C. Après 1 mois d'immersion, le film se dégrade tout d'abord en surface, sur les deux faces directement exposées à l'eau de mer. Puis, au fur et à mesure du vieillissement, le film semble être « grignoté » petit à petit et près 4 mois à 40°C, plus de la moitié du film a disparu.

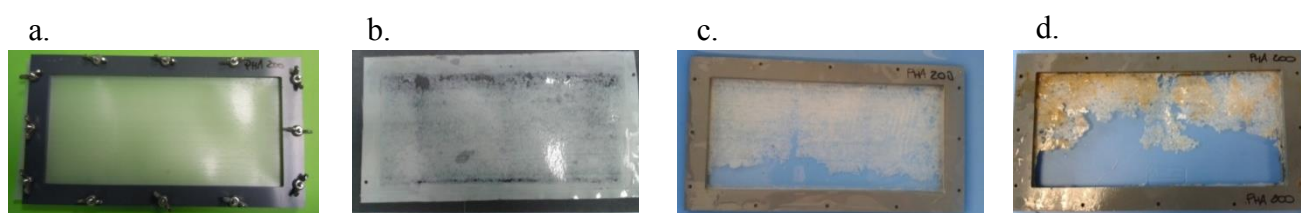


Figure 97 : Aspect visuel des films de PHBV avant (a) et après immersion à 40°C en eau de mer filtrée et renouvelée : 1 mois (b), 3 mois (c) et 4 mois (d).

Les caractérisations mécaniques et physico-chimiques ont donc été irréalisables après 4 mois d'immersion à 40°C. À propos des films immergés en conditions naturelles, la Figure 97b représente parfaitement l'état d'avancement de la dégradation après 6 mois d'immersion. Après 9 mois, les cadres utilisés lors de ces tests ont été retrouvés nus, les films se sont désintégrés très rapidement à partir du 6^{ème} mois d'immersion.

Remarque : En parallèle, des tests sur des films de PHBV d'environ 40 μm d'épaisseur ont été réalisés mais ne seront pas développés dans ce manuscrit. Cependant, après seulement 2 mois d'immersion dans ces mêmes conditions naturelles, le film a totalement disparu. La géométrie de l'échantillon a donc une influence non négligeable sur la cinétique de dégradation.

La Figure 98 présente le faciès de rupture ainsi que l'évolution de la surface des films avant et après vieillissement, en eau de mer naturelle ainsi qu'en eau de mer filtrée et renouvelée. Le film non vieilli présente un faciès de rupture homogène et une surface plutôt lisse (Figure 98 : 1a et 1b). Après un vieillissement dans les conditions naturelles, l'épaisseur du film de PHBV a fortement diminué et la surface est devenue très rugueuse. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus dans le cas des éprouvettes. Concernant les films vieillis à 4 et 25°C dans les cuves d'eau de mer filtrée et renouvelée pendant 12 mois, les faciès de rupture ne révèlent pas de changements significatifs. Cependant, les observations de la surface des films indiquent qu'ils ont subi une dégradation avec une augmentation de la rugosité, et semble légèrement plus importante pour le film vieilli à 25°C. Après 4 mois à 40°C, l'épaisseur du film de PHBV a nettement diminué, ce qui confirme les hypothèses émises à la Figure 97.

Ces clichés MEB permettent d'affirmer que le PHBV se dégrade en surface via un mécanisme enzymatique d'érosion de surface, déjà observé dans la littérature [173], [236]. De plus, les modifications engendrées par le vieillissement semblent plus sévères et plus rapides dans le cas d'une immersion en eau de mer naturelle, quelle que soit la géométrie de l'échantillon.

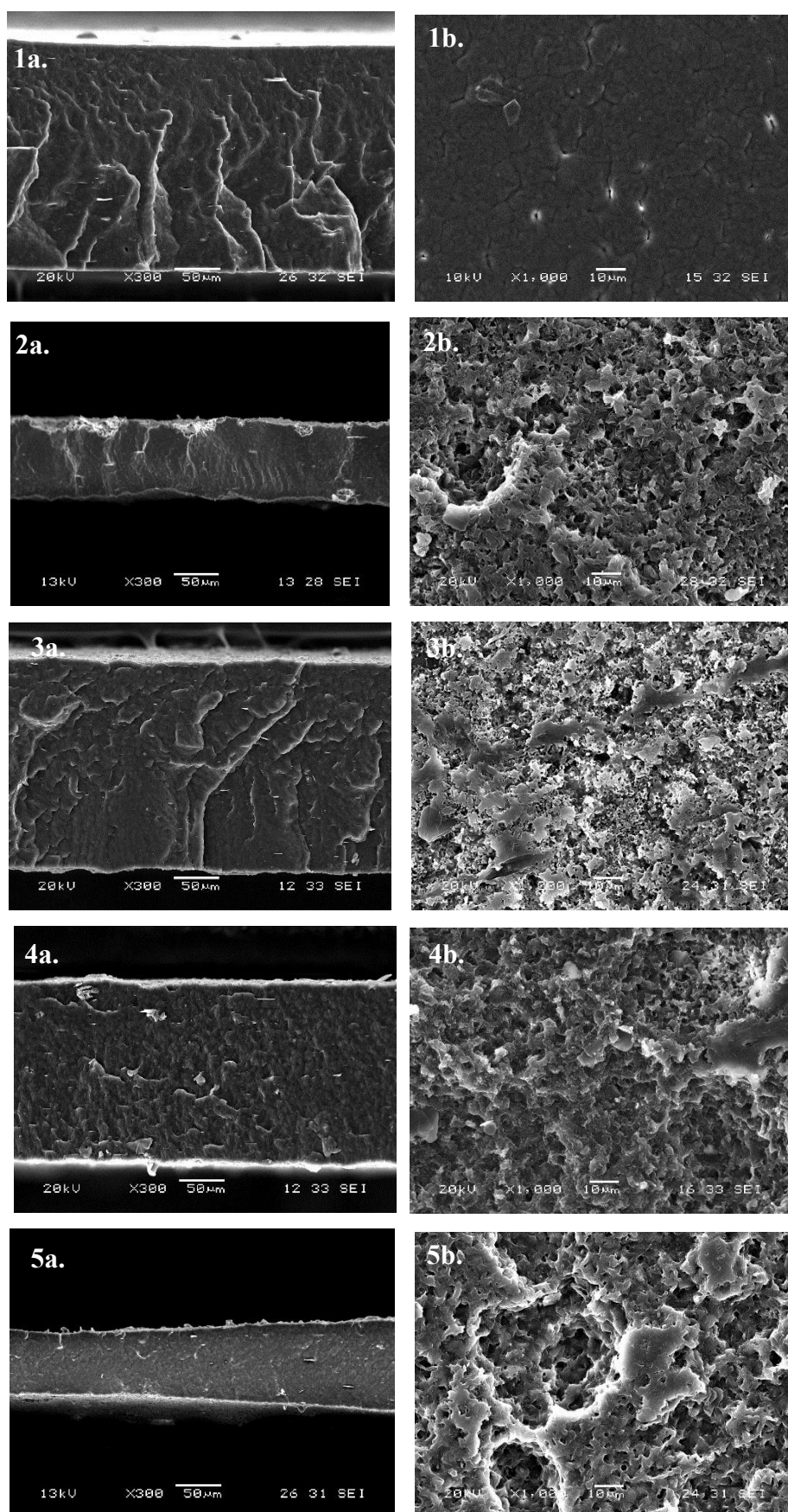


Figure 98 : Faciès de rupture des films de PHBV (a) et observation de la surface (b) des films non vieillis (1), puis vieillis 6 mois en conditions naturelles (2), 12 mois à 4°C (3) et 25°C (4) et 4 mois à 40°C (5) en eau de mer filtrée et renouvelée.

c. Suivi de la masse

Le suivi de la masse est un paramètre essentiel lorsque de tels changements sont observés à l'échelle microscopique car ils permettent de quantifier la dégradation. Des pesées gravimétriques sont réalisées après séchage des films immergés (Figure 99).

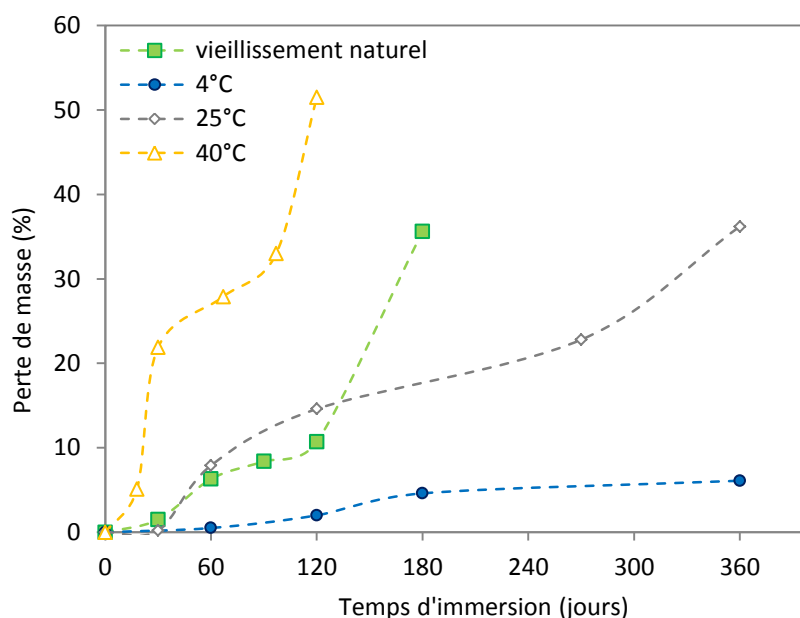


Figure 99 : Évolution de la perte de masse des films de PHBV en fonction du temps d'immersion en eau de mer naturelle et en eau de mer filtrée et renouvelée à différentes températures.

D'une manière générale, les pertes de masse des films PHBV sont nettement plus importantes que celles des éprouvettes. À 4°C, la perte de masse des films est très faible et atteint les 7% après 12 mois. Après une phase de latence de 1 mois, les films immergés en milieu naturel et en eau de mer filtrée et renouvelée à 25°C subissent également une perte de masse d'environ 36% après 12 mois respectivement. Le temps de latence correspond au temps de colonisation des microorganismes sur la surface des films. À 40°C, la perte de masse est immédiate et atteint plus de 50% après seulement 4 mois. Une tendance contradictoire est observée entre les films et les éprouvettes avec une cinétique de perte de masse plus rapide en immersion en eau de mer filtrée et renouvelée à 40°C dans le cas des films.

Cependant, on peut s'interroger sur ces fragments de chaînes macromoléculaires, ont-ils été ingérés par des microorganismes marins ou bien simplement lessivés dans l'eau de mer ? Des tests de biodégradation réalisés en milieu marin nous permettront de répondre à ces interrogations dans la dernière partie de ce chapitre. Avant cela, l'évolution des propriétés

mécaniques des films est analysée puis comparée à celle des éprouvettes vieilles dans les mêmes conditions.

d. Évolution des propriétés mécaniques

La Figure 100 présente les comportements mécaniques des films et des éprouvettes obtenus grâce aux tests de traction réalisés avant et après vieillissement en milieu marin. Les comportements sont étudiés à l'état mouillé ainsi qu'à l'état sec.

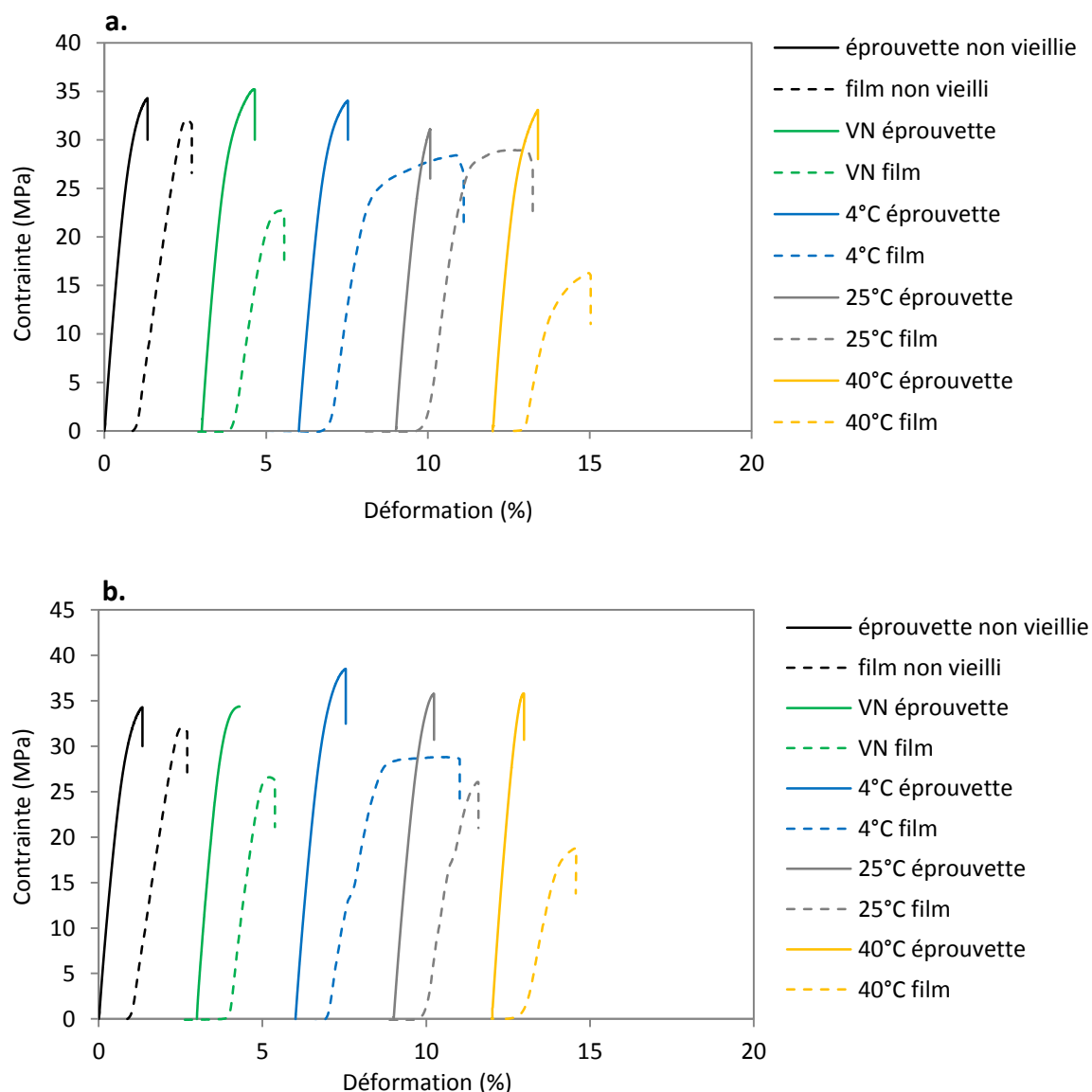


Figure 100 : Comparaison du comportement mécanique des films et des éprouvettes après 6 mois d'immersion en condition naturelle, après 12 mois à 4 et à 25°C et après 4 mois à 40°C.

Après 6 mois en conditions naturelles et après 4 mois à 40°C, les films de PHBV sont devenus plus fragiles à l'état mouillé, ce qui est confirmé par un non-retour aux propriétés

initiales à l'état sec. Dans ces deux cas, la perte de propriétés des films est plus rapide si l'on compare avec les comportements des éprouvettes obtenues pour les mêmes temps. Cependant, malgré des pertes de masse importantes observée, les films ont toujours des propriétés mécaniques non négligeables. Après 12 mois à 4 et 25°C, la ductilité de films de PHBV a fortement augmenté et la résistance a légèrement diminué à l'état mouillé. Ces deux observations traduisent l'effet de plastification causé par l'absorption d'eau. Après séchage, les comportements sont différents. Celui du film vieilli à 4°C présente une augmentation de la ductilité, supérieure au comportement initial du film non vieilli alors que celui du film vieilli à 25°C est devenu légèrement plus fragile après 12 mois. Les changements observés sur les films dans ces conditions sont plus importants que ceux observés sur les éprouvettes, traduisant un endommagement plus conséquent.

Le Tableau 37 récapitule les valeurs obtenues pour chaque type de vieillissement. De la même manière que précédemment, nous nous focaliserons sur les évolutions des propriétés. Il est important de rappeler que la variation d'épaisseur est prise en compte dans ces conditions.

	Milieu	Immersion	E (MPa)		σ_b (Mpa)		ε (%)	
non vieilli	éprouvette		4390 \pm 102		35 \pm 1,2		1,4 \pm 0,1	
	film		2501 \pm 129		30,7 \pm 2,0		1,7 \pm 0,2	
VN	éprouvette	180	4558 \pm 88	+ 3	34,1 \pm 0,5	- 3	1,2 \pm 0,1	- 15
		180	2998 \pm 170	+ 20	25,7 \pm 3,2	- 16	1,6 \pm 0,3	- 6
4°C	éprouvette	360	4544 \pm 160	+ 3	38,6 \pm 0,2	+ 10	1,5 \pm 0,1	+ 7
		360	2536 \pm 98	+ 1	28,3 \pm 0,8	- 8	3,4 \pm 0,8	+ 100
25°C	éprouvette	360	4614 \pm 102	+ 5	36,0 \pm 0,2	+ 2	1,2 \pm 0,1	- 15
		360	2836 \pm 132	+ 13	27,2 \pm 1,8	- 11	1,7 \pm 0,1	=
40°C	éprouvette	120	5209 \pm 136	+ 20	35,7 \pm 1,1	+ 2	0,9 \pm 0,1	- 35
		120	1793 \pm 48	- 29	11,7 \pm 0,3	- 62	1,2 \pm 0,3	- 30

Tableau 37 : Évolution des propriétés mécaniques des films et des éprouvettes vieillis en milieu marin.

Comme observé dans le cas du vieillissement hydrothermique en eau distillée, l'évolution de la contrainte à la rupture diminue nettement plus dans le cas des films que des éprouvettes. Concernant l'évolution de la contrainte à la rupture c'est le cas inverse qui se produit avec une augmentation considérable de la déformation du film vieilli à 4°C pendant 12 mois. Les films immergés à cette température sont proches la T_g du PHBV. Il faut donc être prudent avec l'interprétation de ces résultats. L'évolution des modules d'Young a tendance à augmenter avec

le vieillissement, synonyme d'une augmentation de la rigidité, excepté dans le cas du film vieilli à 40°C pendant 4 mois ou une diminution de 30% est observée.

D'après ces résultats, la dégradation des films de PHBV est plus rapide en milieu marin que celle d'éprouvettes plus massives. La partie suivante concerne l'évolution des masses molaires des films et nous permettra de mieux appréhender les mécanismes de dégradation associés au PHBV.

e. Évolution des masses molaires

La Figure 101 montre l'évolution de la masse molaire moyenne en poids (\bar{M}_w) des films en comparaison avec les éprouvettes après les différents types de vieillissement en milieu marin.

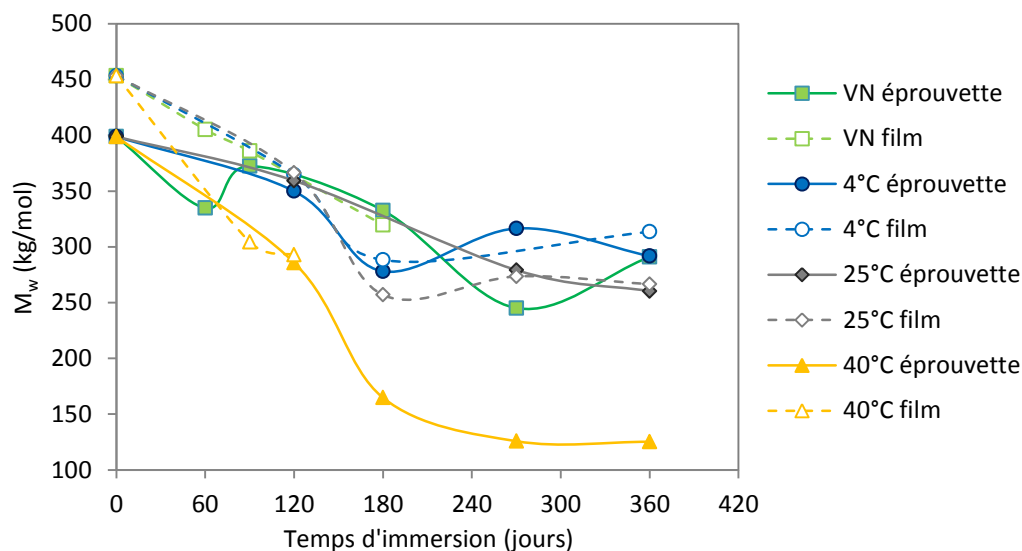


Figure 101 : Évolution de la masse molaire moyenne en poids des films de PHBV vieillissant en condition naturelle et dans les cuves d'eau de mer filtrée et renouvelée à 4, 25 et 40°C.

Globalement il n'y a pas de différences significatives entre l'évolution de la masse molaire des films et des éprouvettes.

Cependant, une baisse est notable pour tous les échantillons jusqu'à 6 mois d'immersion avant de se stabiliser. Les masses molaires restent malgré tout élevées pour les films vieillissant en milieu naturel et à 40°C ce qui est confirmé par les propriétés mécaniques obtenues. Il est également intéressant de noter que concernant le film vieilli en eau de mer filtrée et renouvelée à 40°C, la diminution de \bar{M}_w est dérisoire par rapport à la perte de masse observée. Dans la littérature, de nombreux cas ont montré une évolution de la masse molaire quasiment nulle alors que la perte de masse était très importante [74], [144], [150]. On peut donc

supposer que l'action des microorganismes à la surface des films n'affecte pas directement la masse molaire. L'action de l'eau sur la morphologie des films a déjà été analysée précédemment mais qu'en est-il de l'eau de mer avec l'action des microorganismes et des sels minéraux ?

f. Évolution des propriétés thermiques

Les évolutions des propriétés thermiques des films de PHBV immergés en milieu marin sont reportées dans le Tableau 38. Au premier chauffage, une baisse non négligeable de la température de fusion est notable pour le film vieilli en conditions naturelles et se retrouve au 2^{ème} chauffage. Concernant le film vieilli à 4°C, une augmentation de la T_m est observée au 1^{er} chauffage ainsi qu'une diminution de la température de cristallisation lors du refroidissement accompagnée d'une baisse du taux de la cristallinité au 2^{ème} chauffage. À cette température d'immersion, ces observations confirment que des changements microstructuraux ont eu lieu. Cette température très proche de la T_g , déterminée entre 0 et 8°C [192], entraîne des modifications d'ordre morphologique. Après 12 mois à 25 et 4 mois à 40°C, les différentes températures et enthalpies sont relativement stables, et le constat est similaire pour les éprouvettes

Géométrie	Immersion	1 ^{ère} chauffage			Refroidissement		2 ^{ème} chauffage		
		T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	χ_c (%)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	χ_c (%)
éprouvette film	non vieilli	177	74	51	111	75	174	81	55
	non vieilli	172	62	57	113	65	171	78	54
VN éprouvette film	180	176	81	55	110	81	171	94	64
	180	166	79	54	111	80	168	95	65
4°C éprouvette film	360	181	68	47	111	77	176	86	59
	360	174	58	40	106	47	170	60	41
25°C éprouvette film	360	176	70	48	109	75	171	86	59
	360	169	77	53	111	75	169	90	61
40°C éprouvette film	120	176	86	59	113	83	173	93	63
	120	172	79	54	115	81	172	89	61

Tableau 38 : Évolution des températures de fusion et de cristallisation, des enthalpies de fusion et de cristallisation et du taux de cristallinité au 1^{er} et au 2^{ème} chauffage.

Ces résultats mettent en avant que les analyses DSC peuvent être pertinentes dans le cas d'un suivi du vieillissement hydrothermique. De plus, elles permettent de dire que le mécanisme d'érosion de surface via une dégradation enzymatique n'affecte pas la structure du polymère,

également observé par IRTF dans la littérature [237]. En effet, après une importante perte de masse comme par exemple pour le film vieilli à 40°C, les propriétés thermiques restent constantes, phénomène déjà observé par Tsuji et al. [149], [150].

3. Bilan

L'influence de la géométrie sur la cinétique et les mécanismes de dégradation du PHBV a été étudiée. Pour ce faire, le vieillissement naturel et accéléré d'éprouvettes massives de PHBV d'environ 4 mm a été comparé au vieillissement de films d'environ 200 μm d'épaisseur.

Après une immersion en eau distillée, la géométrie de l'échantillon ne semble pas jouer sur la cinétique de dégradation. Les résultats obtenus après vieillissement des films sont très proches de ceux obtenus pour des éprouvettes malgré une teneur en eau supérieure légèrement supérieure. Dans ce cas, la dégradation du PHBV est gouvernée par les nombreuses coupures de chaînes liées à l'hydrolyse des liaisons esters, mécanismes accélérés avec l'augmentation de la température.

Après une immersion en milieu marin, la géométrie influence nettement plus la cinétique de dégradation. La perte de masse des films est plus importante que dans le cas des éprouvettes, ce qui est confirmé par les faciès de rupture obtenus au MEB. Après 6 mois en eau de mer naturelle et 4 mois en eau de mer filtrée et renouvelée, l'épaisseur des films a fortement diminué. Cependant, la surface de contact entre le film et l'eau de mer contenant les microorganismes semble être l'un des paramètres les plus influents, comme cela a déjà été observé dans la littérature [74], [144]. Enfin, le mécanisme de dégradation des films en milieu marin est sensiblement le même que celui identifié dans le cas des éprouvettes, malgré une cinétique très variable due à l'épaisseur. En effet, le phénomène de dégradation couche par couche, observé dans le cas des éprouvettes massives, semble absent dans le cas des films. Numata et al. [238] ont proposé un schéma explicatif qui reflète bien les mécanismes de dégradation associés aux films de PHBV (Figure 102). Dans ce cas, l'adsorption des PHA dépolymérases est uniforme à la surface du film. Les enzymes sécrétées hydrolysent majoritairement les chaînes présentes dans la phase amorphe (Figure 102 B et C) puis toutes les chaînes présentes à la surface (Figure 102 D E et F). La surface du film est ainsi érodée très rapidement.

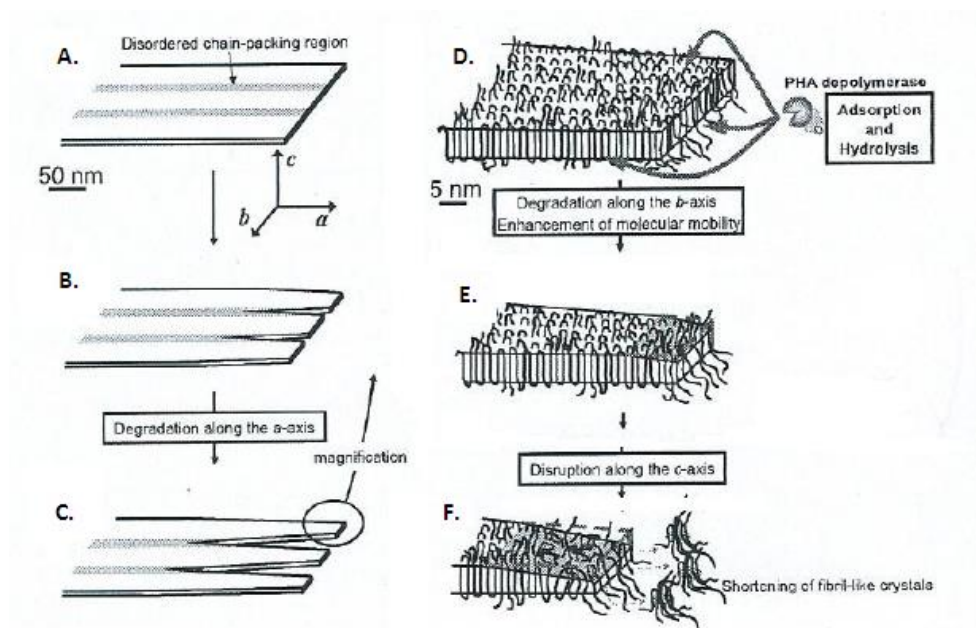


Figure 102 : Schéma explicatif de la dégradation enzymatique d'un film selon Numata *et al.* [238].

Les deux premières parties présentées permettent de dire que le PHBV se dégrade en milieu marin, plus ou moins rapidement selon la géométrie. Sur des tests réalisés en eau distillée, où quelques gouttes d'agent bactéricide ont été ajoutées dans le but d'éviter une prolifération bactérienne, ainsi seul le mécanisme d'hydrolyse a pu être identifié. Ce résultat indique qu'en l'absence de bactéries et/ou microorganismes, aucune érosion de surface n'a été détectée. C'est pourquoi des tests de biodégradation ont été réalisés dans le but de montrer que le PHBV se biodégrade en milieu marin.

IV. Biodégradation du PHBV en milieu marin

L'étude de la biodégradation du PHBV est l'étape ultime du vieillissement des polymères et est nécessaire car elle permet une vision plus globale. En effet, cette propriété intrinsèque est une véritable valeur ajoutée au polymère. Les milieux d'incubation ont été choisis dans l'optique de se rapprocher des conditions rencontrées naturellement. Le premier milieu étudié est du sable d'estran et le second un mélange de sable et d'eau de mer, prélevé en Bretagne sud. L'influence du nombre de bactéries présentes sur la cinétique de biodégradation a également été étudiée dans un troisième milieu d'incubation contenant de l'eau de mer. La température de tous ces tests est commune et est fixée à 25°C, température moyenne relevée à la surface de l'océan Pacifique, là où sont dénombrées les plus grandes quantités de déchets marins.

1. Analyse élémentaire

La connaissance de la teneur en carbone du matériau à tester est nécessaire afin de déterminer le pourcentage théorique maximal de carbone organique pouvant être libéré sous forme de CO_2 (ThCO_2). Le PHBV contient ainsi 54,6 % de carbone et la cellulose, servant de référence, 44,4%. Pour réaliser ces tests respirométriques, les échantillons de films et d'éprouvettes de PHBV ont été broyés. Cette technique est couramment employée dans le but d'optimiser la surface de contact entre l'échantillon et les microorganismes.

2. Tests respirométriques en milieu solide : sable d'estran

Le premier test respirométrique est réalisé en milieu solide sur du sable d'estran. L'évolution de la biodégradation du PHBV en fonction du temps d'incubation est représentée sur la Figure 103. Dans cette partie, le film et l'éprouvette de PHBV sont comparé à la cellulose. Les résultats sont moyennés sur trois essais reproductibles et les courbes respirométriques obtenues ont été lissées par la fonction de Hill.

Les courbes de biodégradation du PHBV, que ce soit celle du film ou celle de l'éprouvette, sont très proches de celle de la cellulose (Figure 103a). Pour les deux échantillons de PHBV, le pourcentage de biodégradation est légèrement supérieur à la cellulose. À partir de 360 jours d'incubation, les 3 courbes s'écartent progressivement jusqu'à la fin de l'essai. De plus, la dynamique de la cellulose se présente sous la forme d'une double sigmoïde (lissée par l'équation de Boltzmann) avec une reprise d'activité à partir du 460^{ème} jour.

Après 600 jours d'incubation, la cellulose, le film et l'éprouvette ont atteint 97, 90 et 80% de biodégradation, respectivement (avec un plateau théorique à 100% à partir de 690 jours pour la cellulose). Malgré des cinétiques de biodégradation relativement lentes dans ce milieu solide, les résultats sont très positifs et confirment que le PHBV, et ce peu importe la mise en œuvre utilisée, se biodégrade dans du sable d'estran.

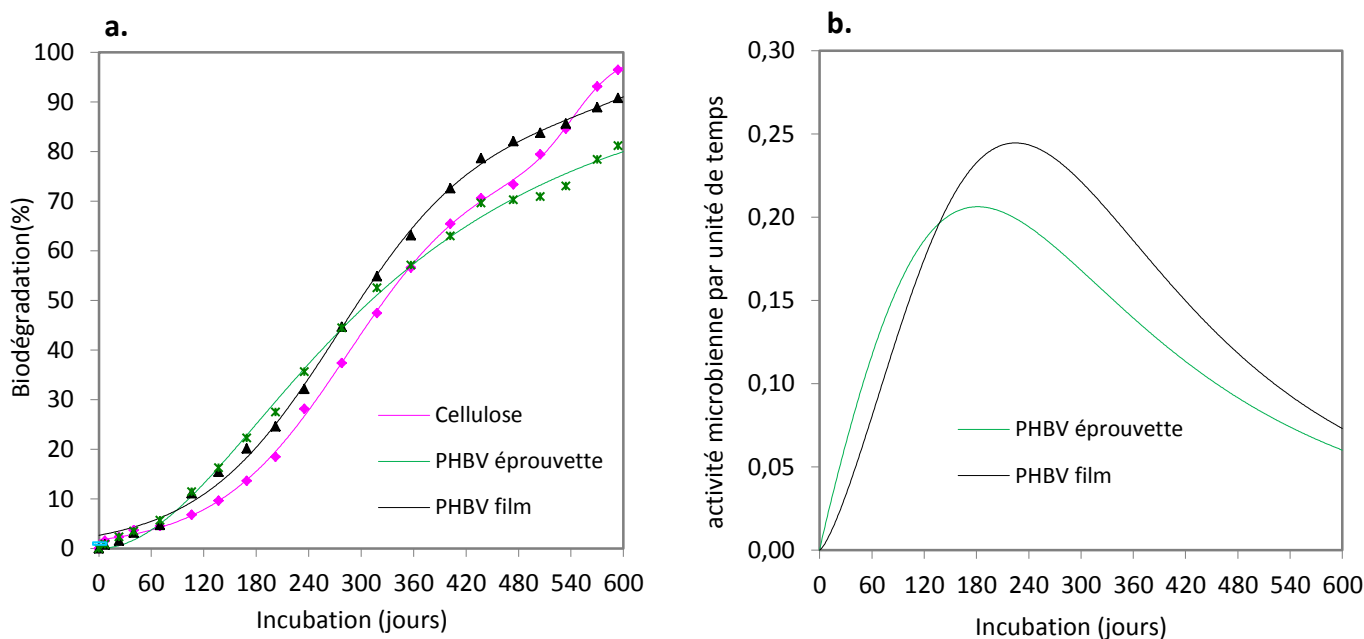


Figure 103 : Évolution de la biodégradation des échantillons de PHBV en fonction du temps d'incubation (a) et évolution de l'activité bactérienne associée à ces tests.

La Figure 103b représente l'activité bactérienne du milieu d'incubation contenant les échantillons de film et d'éprouvette de PHBV. En effet, les dérivées premières des équations de Hill, dans le cas du PHBV, permettent d'observer les pics de l'activité microbienne. Ces pics ont été déterminés après 182 jours d'incubation pour l'éprouvette et 225 jours pour le film. Le léger décalage entre les deux échantillons explique le comportement différent observé dans le cas du suivi de la biodégradation (Figure 103a).

3. Tests respirométriques en milieu solide/liquide : sable et eau de mer

Des tests respirométriques ont été réalisés dans un milieu solide/liquide, contenant du sable et de l'eau de mer. L'avantage de ce type de milieu est qu'il est également rencontré dans la nature. Le PHBV utilisé dans les tests suivants correspond à l'éprouvette broyée. Les résultats sont également moyennés à partir de trois essais reproductibles, obtenus au cours des 360 jours d'incubation (Figure 104).

La biodégradation du PHBV est beaucoup plus rapide dans ce milieu d'incubation puisqu'elle atteint 90% après seulement 210 jours contre seulement 80% après 600 jours sur sable. Les microorganismes naturellement présents dans l'eau de mer sont donc susceptibles de biodégrader le PHBV après une courte phase de latence. La cellulose aussi se biodégrade plus rapidement en atteignant 50% en 219 jours contre 23% dans le premier cas.

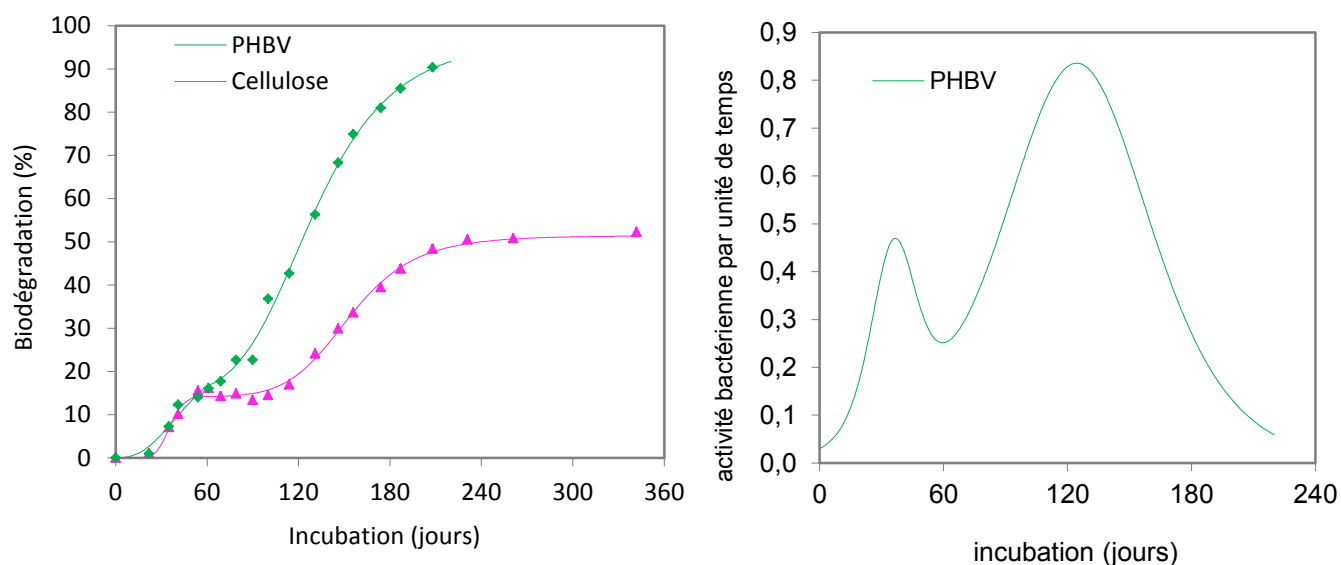


Figure 104 : Évolution de la biodégradation du PHBV et de la cellulose en fonction du temps d'incubation dans un mélange d'eau de mer et de sable d'estran (a) et activité microbienne associée.

Les dérivées premières de l'équation de Boltzmann permettent d'observer les pics d'activités microbiennes (Figure 104b). Deux pics d'activité sont observés pour le PHBV et correspondent aux deux sigmoïdes observés sur la Figure 104a. En effet, aux alentours des 60 jours d'incubation, il y a un léger ralentissement de la cinétique de biodégradation ce qui pourrait correspondre dans un premier temps à la baisse d'activité microbienne et ensuite au développement de nouvelles familles de bactéries capables de relancer la biodégradation.

4. Tests respirométriques en milieu liquide : eau de mer chargée

Dans cette dernière partie, les tests respirométriques ont été réalisés en milieu liquide dans une eau de mer « chargée » en biofilm. La description du biofilm ajouté au milieu a été faite dans le chapitre 2. Le but est donc d'étudier l'influence du taux de bactéries présentes dans le milieu d'incubation sur la cinétique de biodégradation des PHBV.

Une première série de tests réalisés en eau de mer pure (prélèvements réalisés en février 2012, au creux de l'hiver avec des teneurs faibles en bactéries estimées à $7.70 \cdot 10^2$ UFC/mL) s'est avérée très décevante. En effet, les quantités de CO_2 dégagées par les témoins se sont toujours montrées plus élevées que celles dégagées par les échantillons à tester. En hiver, l'activité bactérienne est ralentie d'une part par la température de l'eau mais elle dépend également des conditions climatiques telles que le vent. De plus, il est possible que les microorganismes présents dans l'eau de mer ne se soient pas adaptés à la température d'incubation du test (25°C).

Une seconde série d'essais a donc été réalisée au cours de l'été 2012 sur une eau de mer additivée de biofilm. Deux concentrations ont été testées avec 5 et 50% de biofilm. Dans ce cas, les populations bactériennes se sont révélées beaucoup plus nombreuses avec $1,30 \cdot 10^5$ UFC/mL et $1,14 \cdot 10^6$ UFC/mL, respectivement. Les résultats de ces tests en milieu liquide sont présentés sur la Figure 105.

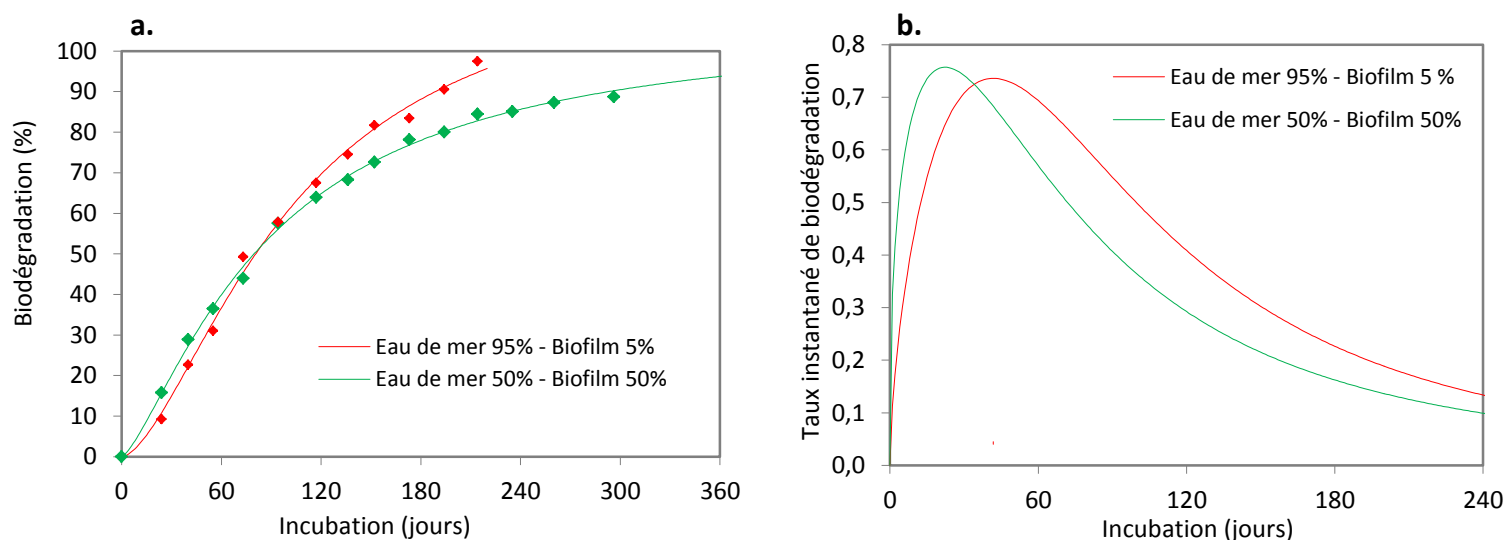


Figure 105: Évolution de la biodégradation en fonction de du temps d'incubation à 25°C (a) et activité bactérienne associée.

Dans un premier temps, la biodégradation du PHBV semble légèrement plus rapide dans le milieu contenant 50% d'eau de mer et 50% de biofilm. Cependant, après environ 100 jours d'incubation, c'est la tendance inverse qui est observée. En effet, le PHBV contenu dans le milieu contenant principalement de l'eau de mer se biodégrade plus rapidement et atteint 97% de biodégradation après plus de 200 jours d'incubation (Figure 105a). Concernant le milieu à 50/50, le pourcentage de biodégradation atteint 90% après 300 jours d'incubation. La Figure 105b est en accord avec les résultats obtenus. Le pic de l'activité plus précoce dans le cas du mélange 50/50 explique le ralentissement de la biodégradation aux temps d'incubation plus long. L'ajout du biofilm accélère légèrement la biodégradation dans les premiers temps mais l'effet inverse à plus long terme au fur et à mesure de la mortalité bactérienne.

Le pic d'activité bactérienne est atteint plus rapidement lorsque la quantité de biofilm présente est plus élevée. Néanmoins, le niveau maximum d'activité est relativement identique dans les 2 cas étudiés.

Ces résultats indiquent que, dans ce cas, l'ajout de biofilm n'accélère pas ou peu la cinétique de biodégradation. On peut penser qu'il existe une quantité maximale de concentration

bactérienne, un seuil au-delà duquel la cinétique de biodégradation n'est plus affectée, phénomène déjà rencontré dans la littérature [165].

5. Bilan

L'étude de la biodégradation du PHBV, par l'intermédiaire de tests respirométriques, a été étudiée dans différents milieux d'incubation. Premièrement, les tests ont été réalisés en milieu solide sur du sable d'estran. Le milieu solide/liquide a également été analysé sur un mélange de sable et d'eau de mer. Puis des essais ont été entrepris dans de l'eau de mer chargée en bactérie.

Le bilan de cette étude est très positif puisqu'elle révèle que le PHBV se biodégrade en milieu marin à 25°C, quel que soit le milieu d'incubation étudié. Les microorganismes marins sont donc capables de métaboliser le PHBV. Le milieu d'incubation influence tout de même la cinétique de biodégradation. En effet, elle est légèrement plus lente sur sable mais les pourcentages atteints confirment que le PHBV se biodégrade après 600 jours (dans le cas le plus lent). La présence d'eau dans le polymère est un paramètre qui peut favoriser le processus de bioassimilation des PHA [118] et pourrait donc expliquer la cinétique plus lente des tests réalisés à l'état solide.

Un autre paramètre comme la teneur en bactéries s'est révélé intéressant dans la compréhension des mécanismes de biodégradation. Une notion de seuil a été mise en avant au-dessus duquel la biodégradation n'est pas accélérée, avec au contraire un effet inhibitif, déjà observé dans la littérature [165].

Un autre point important de ces tests réalisés en milieu marin est la représentativité des essais. Les milieux d'incubation ne correspondent pas spécifiquement à une famille de bactéries isolées au préalable et susceptible de biodégrader le PHBV mais bien à la population générale et naturelle rencontrée dans le sable ou dans la mer. Enfin, ces tests n'ont pas été réalisés dans le but de déterminer quelle famille de bactéries est à l'origine de la biodégradation mais c'est une piste à approfondir dans le but de mieux comprendre les mécanismes de biodégradation du PHBV en milieu marin.

V. Conclusion

Ce chapitre a permis de mettre en avant la complexité de la dégradation du PHBV en milieu aqueux. Après un vieillissement en eau distillée, l'hydrolyse des liaisons esters du PHBV a

été identifiée et les coupures de chaînes sont d'autant plus nombreuses que la température du bain est élevée. Dans le cas d'un vieillissement en milieu marin, le PHBV, beaucoup plus sensible au milieu d'immersion que le PLA, se dégrade principalement en surface par une attaque enzymatique. Une des conséquences est l'apparition d'un phénomène hétérogène d'érosion de la surface.

En considérant le suivi gravimétrique des éprouvettes massives (d'épaisseur de 4 mm), les résultats montrent que la perte de masse atteinte est supérieure à 20% après 2 ans d'immersion en milieu naturel. De plus, les tests de biodégradation confirment que, in fine, les produits lessivés sont bien biodégradés. Les fragments de PHBV, s'ils sont lessivés et non directement ingérés, peuvent devenir invisibles, comme leurs homologues non biodégradables, à la seule différence qu'ils sont bien réintégrés dans le cycle de vie en servant de nourriture aux microorganismes marins.

Ces biopolymères apportent une réelle valeur ajoutée au produit visé en se biodégradant dans le milieu marin. De plus, en jouant sur la composition des PHA, sur leur formulation ou encore en ajoutant des nanocharges à hydrophilie variable, les durées de vie (ou les propriétés de fin d'usage) sont susceptibles d'être modulées à façon en fonction de l'application visée. En fin de vie, la possibilité de composter le produit est bien sûr possible mais si le produit se retrouve malencontreusement abandonné dans la nature, la pollution engendrée est beaucoup moins impactante. L'utilisation et le développement de ce type de biopolymères peut contribuer à la diminution progressive de la quantité de déchets plastiques retrouvés chaque année dans les océans.

Les chapitres 3 et 4 ont permis de mettre en avant les mécanismes de dégradation des biopolymères tels que le PLA et les PHBV. Ce sont des phénomènes complexes qui peuvent être très différents en fonction de la structure chimique du polymère, le milieu d'immersion ou encore la température. Tous ces résultats sont une base qui est exploitée dans le chapitre suivant. Les différents outils existant afin de prédire la durée de vie sont utilisés dans le but d'obtenir une estimation de la durée de vie de ces deux biopolymères en milieu aqueux.

Chapitre 5 : Prédiction de la durée de vie des biopolymères en milieu aqueux

I. Introduction

Ce dernier chapitre a pour objectif de prédire la durée de vie du PLA et du PHBV en eau distillée. Dans ce milieu, exempt de microorganismes et donc d'une quelconque dégradation associée, la prédiction est simplifiée. L'objectif est de réaliser une analyse dont la durée serait fonction de la température de l'eau et donc de la localisation sur le globe. Dans notre étude, l'estimation de la durée de vie est réalisée pour une température de 13°C car elle correspond à la température moyenne annuelle de l'eau de mer dans la rade de Lorient. À la vue des problématiques actuelles de pollution des océans, l'intérêt est particulièrement important si la démarche visée est le remplacement des polymères pétrochimiques par des biopolymères d'origine biosourcée et biodégradables. Maîtriser et contrôler la durée de vie des polymères mis en service est un véritable enjeu pour demain.

L'ensemble des résultats expérimentaux obtenus précédemment (chapitres 3 et 4) servira de base à la construction de ce chapitre. Deux méthodologies sont employées :

La première méthode est basée sur le principe d'équivalence du temps et de la température associé à la loi d'Arrhénius. La dégradation avancée du polymère peut être obtenue par l'augmentation de la température et l'analyse des essais accélérés permet de remonter aux valeurs des indicateurs dans les conditions réelles d'utilisation [101]. Dans ce chapitre, l'indicateur macroscopique utilisé est la déformation à la rupture de manière à négliger les variations de la section de l'échantillon (liées au gonflement et/ou lessivage...) [239].

La deuxième approche, basée sur un schéma mécanistique traitant de la cinétique des coupures de chaînes [187], est précisément décrite dans le chapitre 1 (V-2). L'hydrolyse d'une liaison ester entraîne une scission de chaînes et la vitesse des coupures de chaînes permet de déterminer les constantes de vitesse associées à chaque température. Puis, si une relation entre l'évolution de la masse molaire et les propriétés mécaniques peut être établie, il est alors possible de prédire l'évolution des propriétés mécaniques. La masse molaire critique, associée

au polymère, est également déterminée. Dans cette approche, la masse molaire critique correspond à un critère de fin d'utilisation. Il est important de bien dissocier le critère de fin d'utilisation du critère de fin de vie. Le critère de fin d'utilisation est associé à la fragilisation du polymère et correspond à une valeur critique de la masse molaire en-dessous de laquelle les propriétés mécaniques chutent brutalement. Le critère de fin de vie est quant à lui associé à la biodégradation du polymère et correspond à une valeur en dessous de laquelle les microorganismes peuvent bioassimiler le polymère. Il ne sera pas développé dans ce chapitre.

II. Principe d'équivalence temps / température

1. Prédiction de la durée de vie du PLA

a. Validité de l'approche d'Arrhénius

Les résultats utilisés dans cette partie correspondent au vieillissement des éprouvettes massives (4 mm d'épaisseur) de PLA immergées dans l'eau distillée à différentes températures. Tant que la dégradation hydrolytique reste limitée, nous avons montré précédemment que l'absorption d'eau suit un comportement Fickien. La relation linéaire obtenue entre les coefficients de diffusion et l'inverse de la température a permis de déterminer une énergie d'activation, constante dans la gamme de température étudiée. Cependant, un effet autocatalytique a été mis en avant après une immersion de 15 jours à 50°C et de 90 jours à 40°C (chapitre 3 Figure 1). Il est donc primordial d'utiliser les données expérimentales obtenues avant l'apparition de l'augmentation brutale de l'absorption d'eau pour que la dégradation soit considérée comme homogène. Les hypothèses fondamentales de l'approche d'Arrhénius semblent ainsi respectées et le principe d'équivalence temps / température peut être appliqué.

b. Superposition temps / température

La Figure 106a présente l'évolution de la déformation à la rupture normalisée des éprouvettes de PLA en fonction du logarithme du temps. Les courbes obtenues pour chaque température d'immersion ont des formes similaires, que ce soit pour des températures élevées ou pour des temps d'immersion plus longs. En négligeant les points correspondants à la déformation normalisée supérieure à 1, il est possible d'obtenir par glissements successifs une courbe maîtresse associée à une température de référence de 25°C, représentée à la Figure 106b.

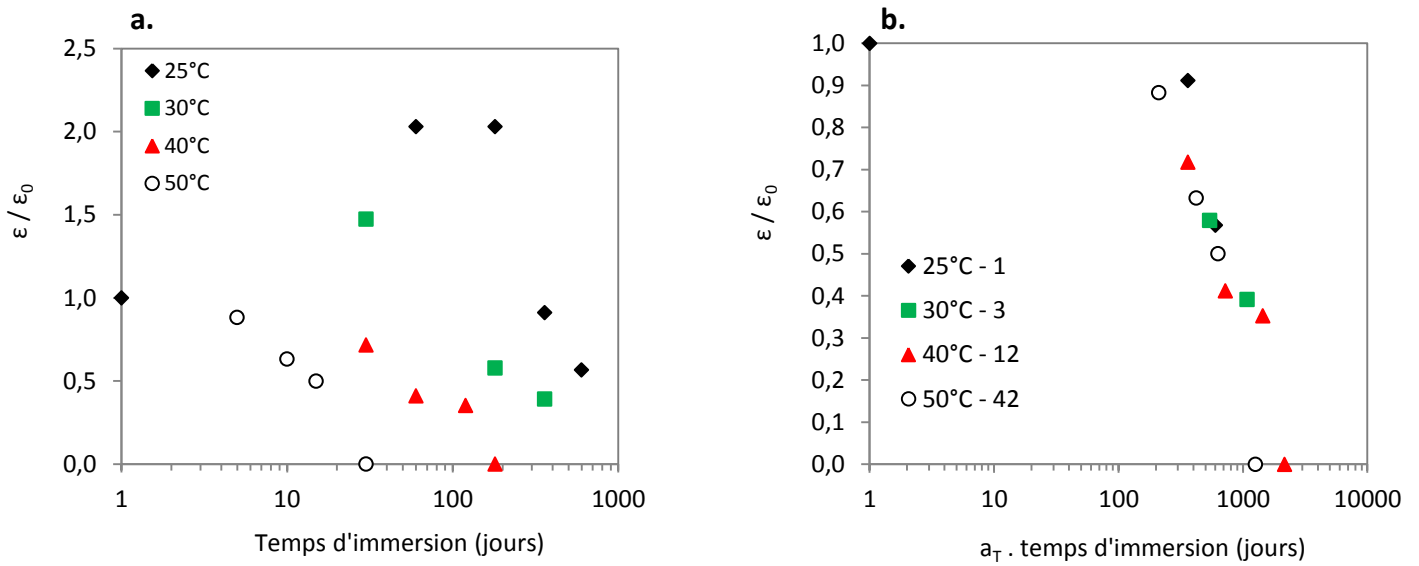


Figure 106 : Évolution de la déformation à la rupture normalisée du PLA immergé à différentes températures (a) et construction de la courbe maîtresse (b).

Les différents facteurs multiplicatifs utilisés lors des glissements, représentés dans la légende de la Figure 106b, sont ensuite tracés en fonction de l'inverse de la température sur la Figure 107. La relation linéaire ($R^2 = 0,99$) confirme que l'approche d'Arrhénius est applicable de manière satisfaisante, caractérisée par une énergie d'activation de 117 kJ/mol. Il est important de noter que l'énergie d'activation est constante pour cette gamme de température, entre 25 et 50°C.

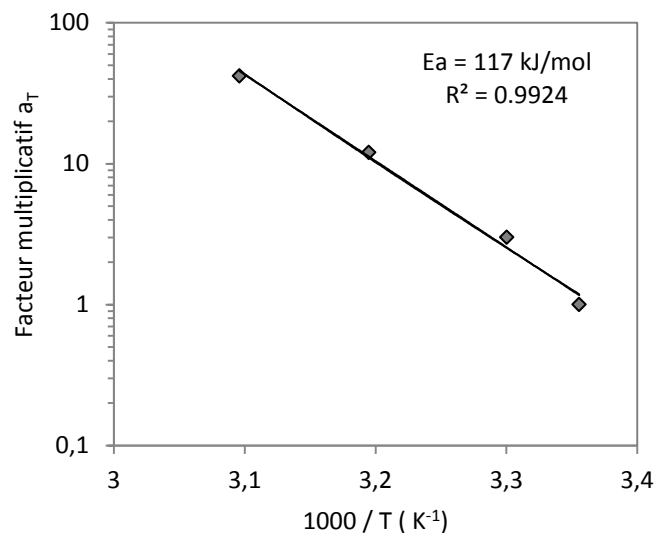


Figure 107 : Évolution des facteurs multiplicatifs en fonction de l'inverse de la température et identification de l'énergie d'activation associée.

Cette superposition temps / température a également été effectuée à partir des résultats de contrainte à la rupture. L'énergie d'activation associée est égale à 119 kJ/mol, et ne semble pas dépendre de l'indicateur macroscopique suivi dans ce cas.

Il est ensuite possible d'utiliser la relation d'Arrhénius pour déterminer la cinétique de dégradation pour un critère de fin d'utilisation choisi. Le temps nécessaire, à chaque température, pour obtenir une diminution de la déformation à la rupture de 40% (par exemple) est relevé puis les valeurs sont tracées en fonction de l'inverse de la température (Figure 108). La durée nécessaire pour atteindre ce critère est alors déterminée grâce à une extrapolation à des températures plus basses.

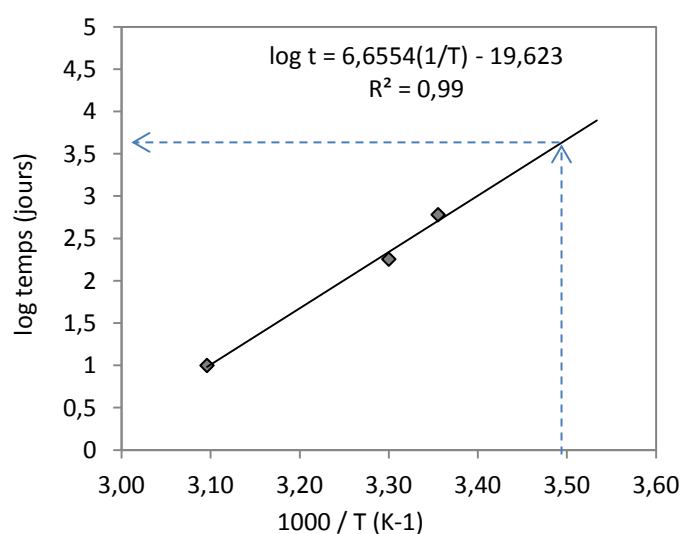


Figure 108 : Tracé d'Arrhénius pour une perte de la déformation à la rupture de 40% et extrapolation à 13°C.

Pour une température de 13°C, il faudra attendre plus de 11 ans pour que les éprouvettes massives de PLA atteignent ce critère de fin d'utilisation en eau distillée (Tableau 39). D'autres estimations sont également présentées dans le Tableau 39.

% de perte	Temps estimé
30%	≈ 6,5 ans
40%	≈ 11 ans
50%	≈ 17 ans

Tableau 39 : Estimation de la durée de vie en fonction du critère de fin d'utilisation choisi.

Cependant, il existe des incertitudes non négligeables qu'il serait intéressant d'associer à ces estimations comme celles liées aux valeurs moyennes de déformation à la rupture, celles qui

concernent la variation de la température des cuves (typiquement les cuves sont maintenues à $\pm 2^{\circ}\text{C}$), ou encore le fait de travailler à l'échelle log qui introduit également des variations importantes très vite...

Les valeurs expérimentales obtenues après seulement 2 ans d'immersion ne permettent pas de valider ces estimations car la déformation relative est toujours supérieure à 1. Cependant, les échéances de ces estimations sont relativement courtes, il est donc possible d'envisager la vérification de ces hypothèses.

2. Prédiction de la durée de vie du PHBV

a. Validité de l'approche

De la même manière que pour le PLA, les tests présentés ci-après se basent donc sur les résultats obtenus après vieillissement en eau distillée des éprouvettes massives de PHBV à différentes températures. Les hypothèses fondamentales de l'approche d'Arrhenius semblent respectées. En effet, ces résultats sont accélérés uniquement par la température, les changements microstructuraux engendrés dans le cas d'une immersion en eau distillée semblent similaires et l'énergie d'activation est constante dans la gamme de température utilisée. L'approche d'Arrhenius peut donc être utilisée pour prédire la durée de vie du PHBV en eau distillée à la température réelle d'utilisation (soit environ 13°C).

Dans le cas du vieillissement du PHBV en eau distillée, nous avons montré que la géométrie de l'échantillon n'affecte pas la cinétique de dégradation. La dégradation étant homogène, les prédictions peuvent donc être réalisées à partir des données sur films ou des éprouvettes.

b. Superposition temps / température

Les propriétés mécaniques des éprouvettes ont été caractérisées par des essais de traction uniaxiale et la grandeur macroscopique utilisée dans cette approche est également la déformation à la rupture.

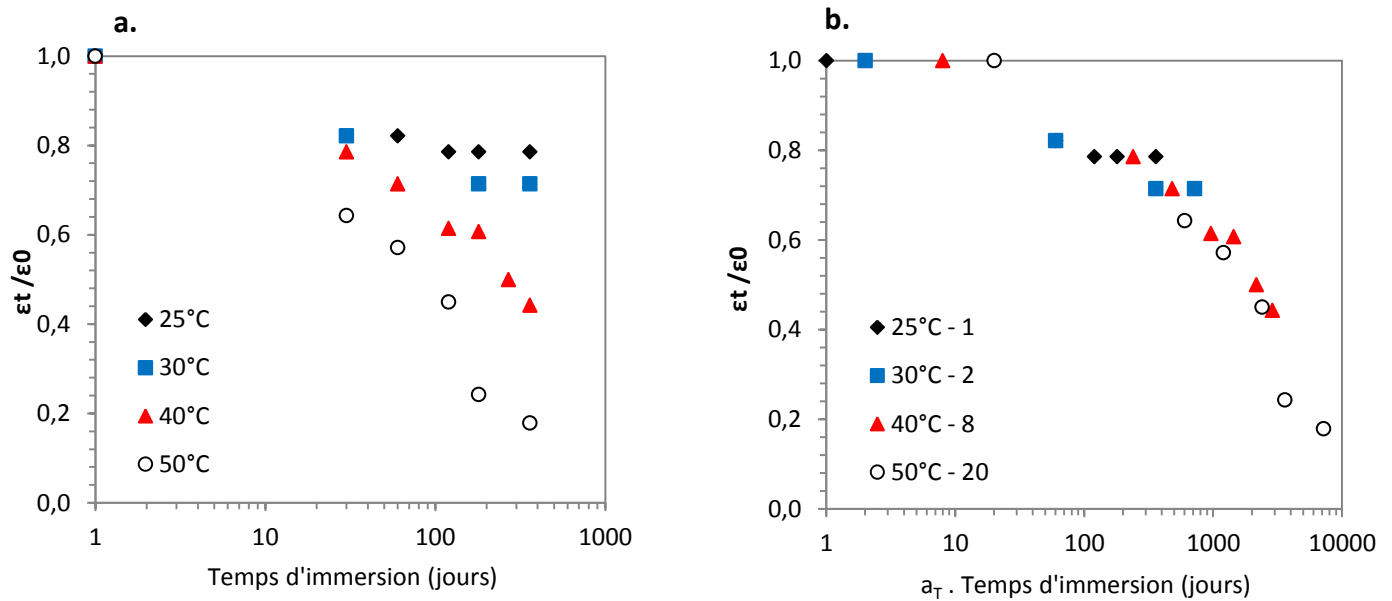


Figure 109 : Évolution de la déformation à la rupture normalisée du PHBV immergé à différentes températures (a) et construction de la courbe maîtresse (b).

La Figure 109a présente l'évolution de la déformation normalisée en fonction du temps d'immersion (échelle log) et la courbe maîtresse générée à partir de ces données et associée à la température de référence de 25°C, est présentée sur la Figure 109b.

Dans un premier temps, les courbes normalisées obtenues pour chaque température en fonction du logarithme du temps ont toutes la même forme, il est donc facile d'obtenir une courbe maîtresse par glissements successifs. Les différents facteurs multiplicatifs a_T ainsi identifiés sont tracés en fonction de l'inverse de la température sur la Figure 110. La relation, linéaire ($R^2=0.99$), indique que l'approche d'Arrhenius fonctionne pour cette plage de température. L'énergie d'activation associée est estimée à 97 kJ/mol et est légèrement plus basse que celle obtenue dans le cas du PLA.

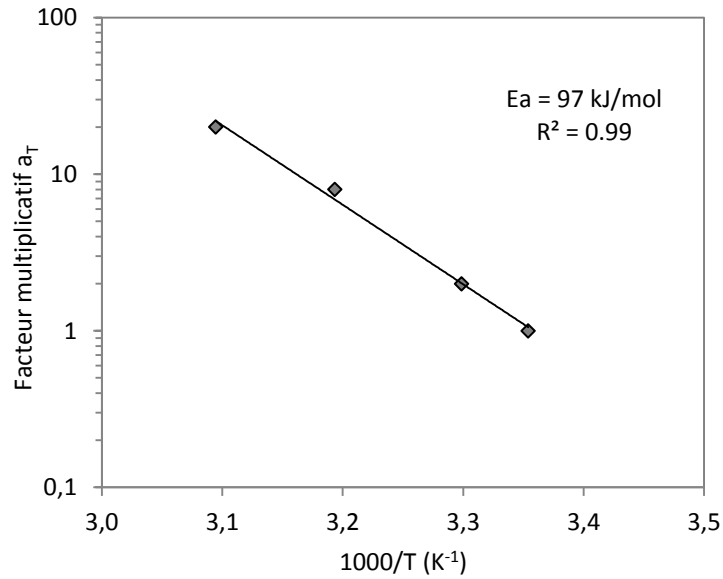


Figure 110 : Identification de l'énergie d'activation via l'évolution des facteurs multiplicatifs en fonction de l'inverse de la température absolue.

De la même manière que pour le PLA, l'estimation de la durée de vie est réalisée à partir de critère de fin d'utilisation. Dans cette étude, nous nous intéressons à la durée de vieillissement nécessaire pour observer une perte de 40% de la déformation à la rupture (Figure 111), pour chaque température étudiée. Chaque temps correspondant est donc relevé et l'extrapolation de la courbe à la température souhaitée est alors possible.

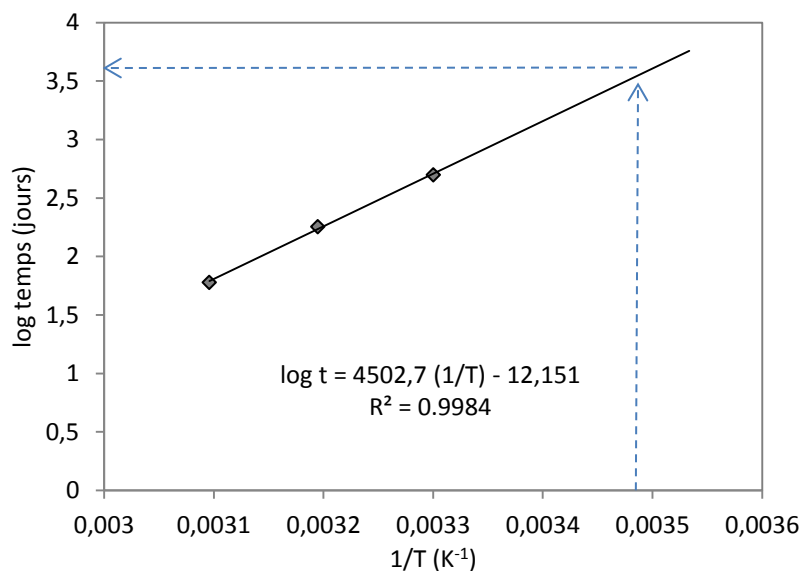


Figure 111 : Estimation de la durée de vie pour atteindre 40% de perte de déformation

En considérant une immersion en eau distillée à 13°C, une diminution de 40% de la déformation à la rupture des éprouvettes serait atteinte après 16 ans d'immersion. Le tableau ci-dessous présente les temps estimés pour atteindre d'autres pourcentages de perte.

% de perte	Temps estimé
20%	≈ 5 ans
30%	≈ 8,5 ans
40%	≈ 15,8 ans
50%	≈ 20 ans

Tableau 40 : Estimation de la durée de vie en fonction du critère de fin d'utilisation choisi

En comparant les estimations calculées pour chaque biopolymère et en considérant un pourcentage de perte de 50%, le PLA se dégradera légèrement plus rapidement que le PHBV, environ 17 ans contre 20 ans, respectivement. Cependant, lorsque l'on compare l'énergie d'activation, elle est supérieure dans le cas du PLA.

Le principe d'équivalence a permis de déterminer des durées de vie associées aux critères de fin d'utilisation. Que ce soit pour le PLA ou le PHBV, les durées de vie estimées sont très inférieures à leurs homologues d'origine pétrochimique [177], [179], [180] et ces estimations sont encourageantes pour leur développement. De plus, ces estimations apportent de nouveaux éléments dans le choix des matériaux, selon l'application visée. La durée de vie devrait être un critère pertinent, bien plus présent dans les cahiers des charges des industriels. Cependant, certaines limites de cette approche sont à prendre en compte.

3. Limites de cette approche

Accélérer le vieillissement à l'aide de la température peut induire des changements microstructuraux qui ne sont pas nécessairement les mêmes que ceux induits par un vieillissement naturel pour des temps plus longs. En effet, l'idée que l'on puisse obtenir des changements microstructuraux identiques à des températures différentes n'est pas très réaliste car il est très difficile d'accélérer le vieillissement sans le déformer [101]. C'est donc une approche globale qui ne considère pas le fait que la dégradation peut être inhomogène. Cependant, des tests de nanoindentation réalisés à l'échelle locale ont montré que la dégradation est homogène sur la section de l'échantillon.

Une autre limite de cette approche est qu'elle ne s'applique que sur un phénomène, ici l'hydrolyse, et l'effet lié à la plastification ne peut donc être intégré.

Le comportement Arrhénien se doit d'être vérifié, en augmentant la plage de température par exemple, pour valider ou non ces estimations. Dans de nombreux cas, la relation entre les facteurs multiplicatifs et l'inverse de la température n'est plus linéaire dès lors que les températures d'essais sont plus élevées [186].

Concernant l'estimation de la durée de vie du PLA, l'augmentation de la température de vieillissement ne semble pas judicieuse car sa température de transition vitreuse se situe aux alentours des 60°C. Dans de telles conditions, le polymère ne serait plus dans le même état et un problème de représentativité des résultats se poserait donc. De plus, il est nécessaire de prendre en compte un autre paramètre qui est le grade du polymère utilisé pour prédire ces durées de vie. En effet, le grade du PLA utilisé dans cette étude est le 7001D de chez NatureWorks® qui est faiblement cristallin. Les résultats concernant la prédiction du PLA ne peuvent être généralisés pour tous les types de PLA car la cinétique de dégradation dépendra fortement de sa morphologie. Prenons l'exemple du PLA L9000 de Biomer® avec un taux de cristallinité d'environ 40% [7], il est, par définition, nettement moins sensible à l'action de l'eau.

Concernant le cas du PHBV, il ne faut pas négliger que ces essais accélérés réalisés en eau distillée ne reflètent pas la stricte réalité. En effet, il a été montré précédemment qu'en immersion en eau de mer naturelle, le mécanisme principal de dégradation des éprouvettes est l'érosion de surface dû à un mécanisme enzymatique. En eau distillée, ces attaques bactériennes n'ont pas lieu d'être car un agent bactéricide est ajouté hebdomadairement dans les cuves de vieillissement. Par contre, ces résultats sont très intéressants si ce matériau se retrouve dans un milieu contenant une faible activité bactérienne, il se dégradera via un processus d'hydrolyse, mais beaucoup plus lentement. Ces différentes observations indiquent donc que ces prédictions obtenues pour le PHBV ne sont pas surestimées, bien au contraire.

Enfin, pour conclure de manière définitive sur la pertinence de ces essais, il serait essentiel de comparer ces résultats avec les données de structures vieilles en conditions réelles [184]. Actuellement, des éprouvettes sont immergées à cette température mais seulement depuis 2 ans, il est donc encore trop tôt pour valider cette approche.

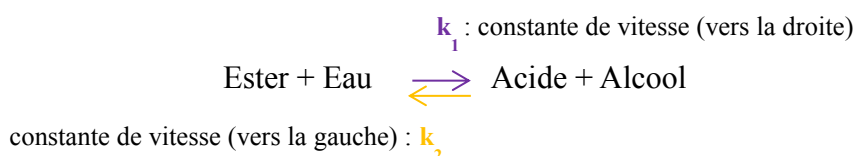
III. Approche cinétique

Une autre approche, basée sur la réaction chimique intervenant dans la dégradation qui induit des coupures de chaînes est ensuite présentée. Les prédictions sont tout d'abord réalisées à partir des données obtenues sur films de PLA et de PHBV (200 μm d'épaisseur). Puis, concernant le PHBV, une comparaison avec les éprouvettes peut être établie car nous avons montré précédemment que la géométrie n'influence pas, en eau distillée, la cinétique de dégradation. Les données sur les films sont plus faciles à utiliser car la concentration en eau maximale est atteinte beaucoup plus rapidement que sur les éprouvettes massives et il est primordial que la concentration en eau soit homogène dans toute l'épaisseur de l'échantillon.

Les résultats obtenus avec cette méthode sont comparés à ceux obtenus avec le principe d'équivalence temps / température et les limites de cette approche sont également exposées.

1. Prédiction de la durée du PLA

La prédiction de la durée de vie du PLA est réalisée à partir des résultats de chromatographie d'exclusion stérique (SEC) obtenus sur films en eau distillée. Chaque réaction d'hydrolyse entraîne une coupure de chaîne selon la réaction suivante :



La constante de vitesse est notée k_1 . Dans le but de simplifier les calculs, on considère que l'hydrolyse est non réversible, k_2 est donc négligeable [188].

Pour chaque température, le nombre moyen de coupures de chaînes, s , en fonction du temps d'immersion est calculé [187] et la première étape de cette approche est la détermination des constantes de vitesses k_1 grâce à l'équation n°10 du chapitre 1, représentée une nouvelle fois ci-dessous :

$$\frac{s}{\rho} = [\text{ester}]_0 \cdot [1 - \exp(-k_1[\text{eau}]t)]$$

Les constantes de vitesse k_1 ainsi déterminées sont représentées par le coefficient directeur des droites obtenues pour chaque température (Figure 112).

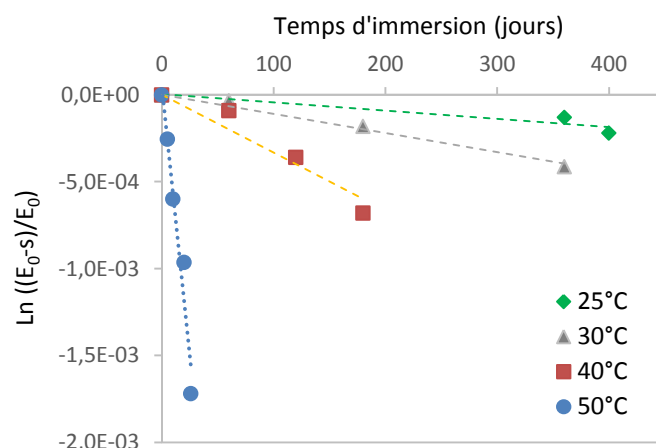


Figure 112 : Détermination des constantes de vitesses k_1 pour chaque température.

Ces constantes de vitesses sont ensuite tracées en fonction de l'inverse de la température (Figure 113a). La relation linéaire permet ainsi d'obtenir une énergie d'activation, estimée à 110 kJ/mol. Par extrapolation, la constante de vitesse associée à la température souhaitée (13°C) est ainsi définie. En parallèle, la teneur en eau dans l'échantillon pour cette température doit également être déterminée. De la même manière, l'évolution de la teneur en eau en fonction de l'inverse de la température est donc tracée (Figure 113b), ce qui nous permet de remonter à la valeur souhaitée.

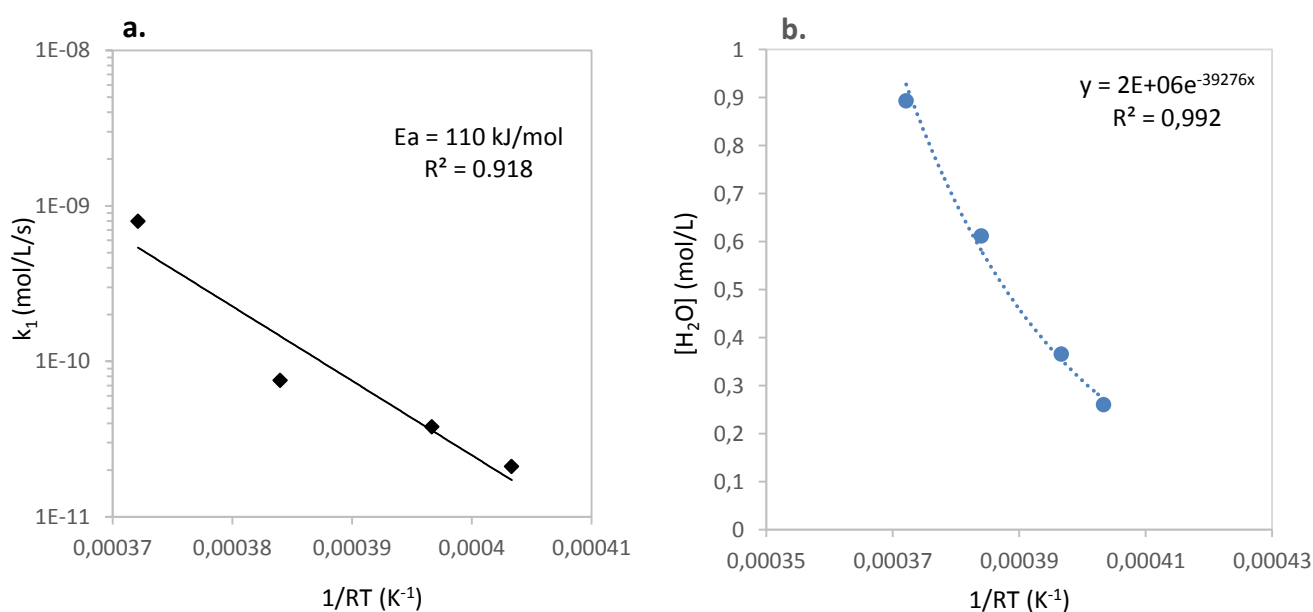


Figure 113 : Évolution de la constante de vitesse (a) et de la solubilité (b) en fonction de l'inverse de la température.

La deuxième étape de cette approche est la mise en évidence d'une relation entre les coupures de chaînes et les propriétés mécaniques. Dans le chapitre 3, cette relation a été mise en évidence pour les éprouvettes et non pour les films. La Figure 114 présente l'évolution de la

déformation à la rupture des films vieilliss en eau distillée en fonction de la masse molaire moyenne en poids. Il s'agit d'une courbe maîtresse regroupant toutes les valeurs obtenues pour chaque température de vieillissement. Les résultats mettent en évidence une relation quasiment linéaire entre ces deux paramètres jusqu'à une valeur de \bar{M}_n critique. En effet, lorsque la diminution de \bar{M}_n atteint 40 000 g/mol, une rupture de pente est observée. Une valeur très proche a déjà été observée dans la littérature par Rasselet *et al.* [211] alors qu'ils analysaient le comportement du PLA lors de l'oxydation à différentes températures. Cette valeur, équivalente quel que soit le mode de dégradation étudié, correspond donc à la fragilisation du PLA à partir de laquelle le matériau devient cassant et inutilisable.

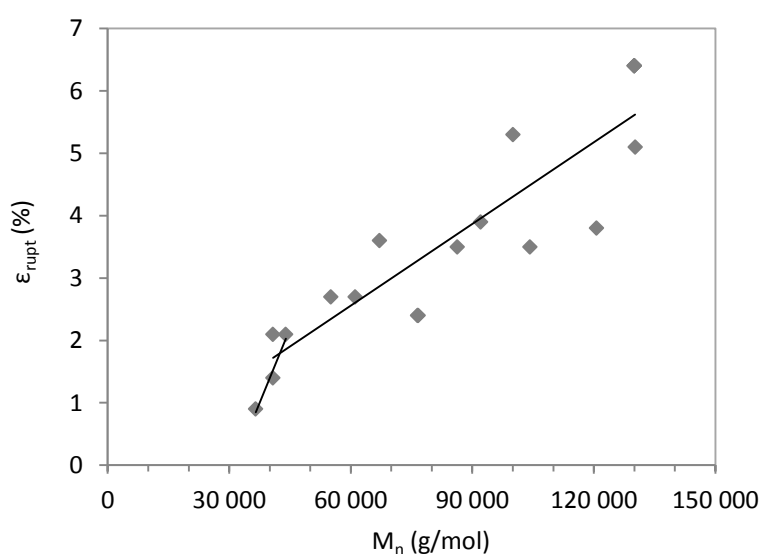


Figure 114 : Évolution de la déformation à la rupture en fonction de la masse molaire moyenne en nombre (\bar{M}_n).

Puis, le nombre de coupures de chaînes, correspondant à un critère de fin d'utilisation déterminé, est calculé (équation n°13 du chapitre 1). Il est donc possible de prédire le comportement de la déformation à la rupture des films de PLA immergés à 13°C.

En appliquant le critère de fin d'utilisation tel que $\bar{M}_{n \text{ (fragilisation)}} = M_c$, il est alors possible de déterminer le temps nécessaire au film de PLA pour atteindre cette valeur en eau distillée pour une température de 13°C en utilisant l'équation n°14 du chapitre 1, représentée ci-dessous :

$$t_F = \frac{1}{k_1} \frac{1}{[eau]} \frac{c_F}{DP_0 f}$$

Avec cette approche, le temps pour atteindre la fragilisation du PLA est estimé à ≈ 96 ans, correspond à une valeur de \bar{M}_n de 40 000 g/mol et à un pourcentage de diminution de la déformation à la rupture de plus de 65 %.

Considérons par exemple une baisse de la déformation à la rupture de 20%, en appliquant le critère de fin d'utilisation tel que $\bar{M}_n (20 \% \text{ de perte}) = M_c$, il est aussi possible de déterminer le temps nécessaire au film de PLA pour atteindre cette valeur en eau distillée pour une température de 13°C. Avec cette approche, le temps pour atteindre une baisse de 20% de la déformation à la rupture est estimé à ≈ 5 ans. D'autres estimations, correspondant à des pourcentages de perte plus importants, sont représentées dans le Tableau 41.

% de perte	Temps estimé
20%	≈ 5 ans
30%	≈ 11 ans
40%	≈ 21 ans
50%	≈ 37 ans

Tableau 41 : Estimation du temps pour atteindre les différents pourcentages de pertes de déformation à la rupture.

Ces estimations ont été obtenues pour les films de PLA. Elles ne sont donc pas comparables avec celles obtenues dans la première approche car nous avons utilisé les éprouvettes massives. Cependant dans les deux cas, la dégradation du PLA immergé à une température de 13°C sera relativement lente.

2. Prédiction de la durée de vie du PHBV

Dans cette partie, la prédiction de la durée de vie d'un film de PHBV est déterminée suivant une méthodologie similaire. Les résultats concernant les masses molaires des films de PHBV sont donc utilisés.

Les constantes de vitesse déterminées pour chaque température sont représentées sur la Figure 115a. La relation linéaire permet ainsi de déterminer l'énergie d'activation associée et celle-ci est estimée à 54 kJ/mol. L'évolution de la solubilité est également présentée en fonction de l'inverse de la température sur la Figure 115b. En extrapolant les données à la température souhaitée, les données nécessaires à la prédiction peuvent être déterminées : la constante de vitesse et la concentration en eau maximale à 13°C.

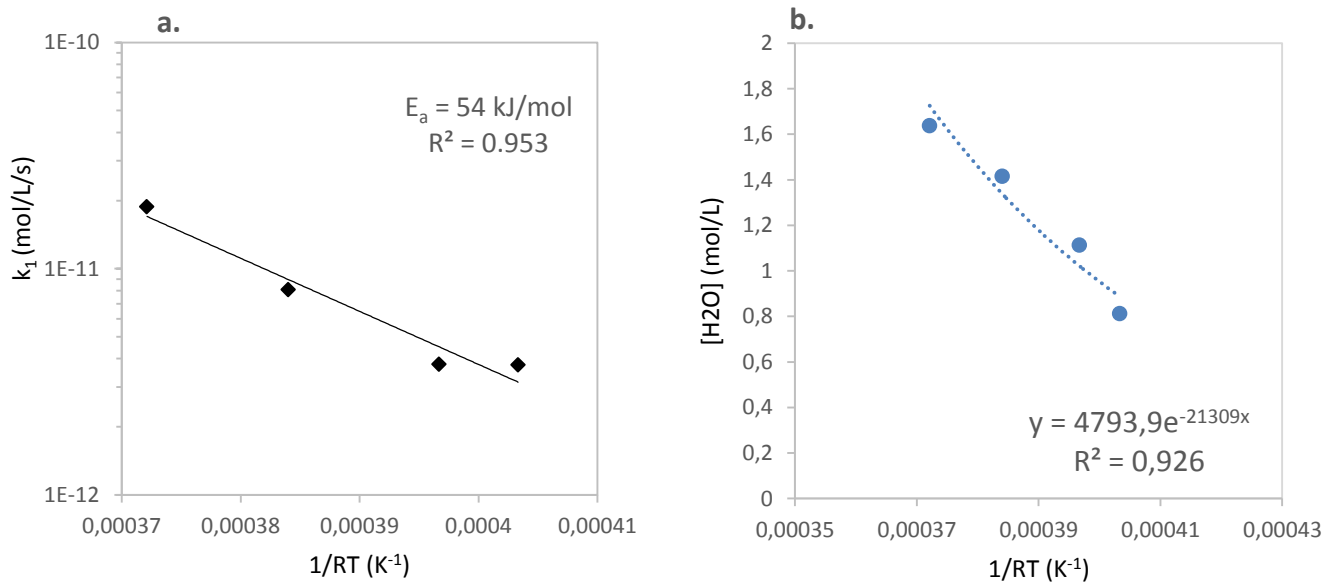


Figure 115 : Évolution de la constante de vitesse (a) et de la solubilité (b) en fonction de l'inverse de la température.

Les valeurs de k_1 obtenues pour le PHBV sont plus faibles que celles obtenues pour le PLA. Puis, de la même façon que pour les films de PLA, nous nous sommes intéressés à une relation possible entre la structure (\bar{M}_n) et une propriété mécanique (ϵ_{rupt}). Les évolutions de ces deux paramètres sont présentées sur la Figure 116. Malgré une dispersion des points importante, il existe une relation entre la masse molaire et la déformation jusqu'à une certaine valeur de masse molaire, où un changement de pente est observé.

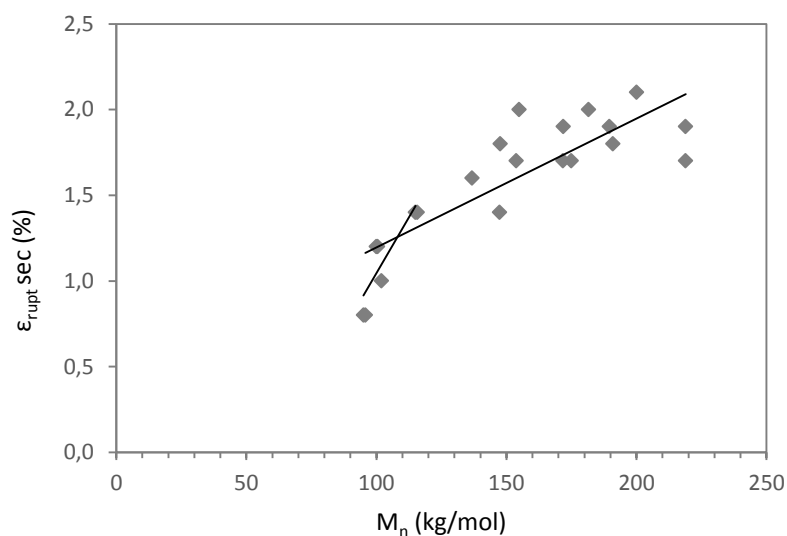


Figure 116 : Évolution de la déformation à la rupture des films de PHBV en fonction de la masse molaire moyenne en nombre (\bar{M}_n).

La valeur de la masse molaire correspondant à la fragilisation est d'environ 110 000g/mol et le temps estimé pour atteindre cette valeur est ≈ 30 ans. En définissant des pourcentages de baisse de la déformation (tels que 20, 30 ou encore 40%) et en utilisant les équations 13 et 14 du chapitre 1, il est aussi possible de déterminer la durée nécessaire pour atteindre cette perte de propriétés. Les estimations concernant les films de PHBV sont répertoriées dans le Tableau 42.

% de perte	Temps estimé <i>film</i>	Temps estimé <i>éprouvette</i>
20%	$\approx 6,5$ ans	$\approx 4,4$ ans
30%	≈ 15 ans	≈ 12 ans
40%	≈ 25 ans	≈ 24 ans

Tableau 42 : Estimation de la durée de vie pour atteindre la perte de propriété souhaitée.

Les temps concernant les éprouvettes sont également présentés. Il n'y a pas de différences significatives entre les films et les éprouvettes malgré quelques variations observées pour atteindre les 20 et 30 % de perte. En ne considérant que les éprouvettes massives, les durées de vie estimées par les deux méthodes sont très proches jusqu'à 40% de perte des propriétés. Ces résultats indiquent une bonne représentativité des essais concernant le PHBV ainsi qu'une bonne corrélation entre les méthodes d'estimation.

3. Les limites

L'approche cinétique est une méthode empirique où les données d'entrée peuvent être considérées comme une limite non négligeable. En effet, les résultats, fortement dépendant des analyses SEC et de la masse d'eau mesurée dans l'échantillon, peuvent être source d'erreurs.

Une des autres limites de cette approche est la nécessité de prendre en compte les mécanismes de réaction / diffusion. De plus, les aspects réversibles de la dégradation sont également négligés car cette méthode est valable uniquement pour des taux de conversion faibles.

Dans le cas du PLA, les phénomènes d'auto-accélération n'ont pas été pris en compte, ce qui est faisable en théorie [216].

IV. Conclusion

Deux méthodes de prédiction de la durée de vie ont été abordées dans ce dernier chapitre. La première repose sur le principe d'équivalence temps/température et la deuxième s'appuie plutôt sur la cinétique des coupures de chaînes. Les estimations ont été réalisées à partir des données obtenues lors du vieillissement hydrothermique du PLA et du PHBV en eau distillée.

En ne considérant que l'action de l'eau sur le polymère et les données obtenues par la première méthode, la durée de vie du PLA estimée est légèrement inférieure à celle du PHBV. Cette variation peut s'expliquer par la différence de morphologie des deux polymères. Le PLA, quasiment amorphe, est plus sensible à la dégradation hydrolytique. Cette tendance est moins marquée avec la deuxième méthode. La détermination de la masse molaire critique a permis d'estimer les temps pour atteindre la fragilisation du polymère qui dépend fortement du type de polymère étudié.

Ces résultats contribuent à la compréhension des mécanismes et des cinétiques de dégradation mais peuvent être difficilement confrontés à ceux de la littérature au regard du peu d'études publiées à l'heure actuelle. Cependant, concernant les durées de vie évaluées en fonction du critère de fin d'utilisation, il est important de rappeler qu'il s'agit d'estimations basées sur de nombreuses hypothèses. La confrontation des résultats à des mesures effectuées sur des structures vieilles en service constitue un élément capital qui permettrait de valider le vieillissement accéléré et d'évaluer la robustesse et les limites des extrapolations de type Arrhénius. Le développement de ces biopolymères est malgré tout assez récent mais il apparaît nécessaire d'appréhender leur comportement dans le temps.

In fine, ces estimations pourraient être intégrées dans des analyses de cycles de vie. En effet, il existe de nombreuses études qui mettent en avant les avantages des biopolymères en comparant leurs impacts sur l'environnement avec les polymères dit de commodité [92], [93] mais il est très rare que les études d'ACV prennent en compte la durée de vie des biopolymères. Pourtant, c'est le rapport de la durée de vie / durée d'utilisation qui représente un critère environnemental pertinent.

Conclusion générale

Contexte

L'utilisation des matières plastiques est en constante évolution depuis les années 50, répondant à une forte demande dans de nombreux domaines. De par leurs propriétés versatiles, les matières plastiques sont devenues omniprésentes dans notre société, en accord avec l'évolution de notre mode de consommation. Cependant, l'aspect de fin de vie de ces matériaux a été négligé et ils sont à l'origine de certains problèmes environnementaux actuels comme la pollution des océans. Dans un contexte de réduction générale des déchets, il est donc nécessaire de repenser la conception mais aussi la fin de vie des matériaux plastiques et notamment ceux utilisés dans le secteur de l'emballage (principale source terrestre des déchets océaniques).

Dans ce manuscrit, le vieillissement hydrothermique de deux des biopolymères présentant un des plus fort potentiel de développement à l'heure actuelle a été étudié : le polylactide (PLA) et le poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV). La détermination de leur comportement en milieu aqueux est essentielle si l'on souhaite proposer des alternatives aux polymères traditionnels.

L'étude bibliographique a mis en avant l'intérêt d'utiliser ces polymères biosourcés et biodégradables ainsi que les enjeux de leur développement. Cependant, un des freins à leur développement demeure la faible connaissance de leur durée de vie lorsqu'ils sont exposés à différents types d'environnements comme le milieu marin. Par ailleurs, la pollution marine engendrée par des polymères persistants pourrait être réduite par l'utilisation de biopolymères à durée de vie maîtrisée. Les travaux présentés dans ce manuscrit ont donc permis de contribuer à accroître les connaissances du comportement de ces biopolymères en eau distillée mais aussi et surtout en milieu marin sur des temps plus longs.

Des tests de vieillissement naturels ont donc été entrepris en milieu marin. Caractérisés par une cinétique de dégradation lente, les essais de vieillissement ont été accélérés par la température dans des cuves d'eau de mer filtrée et renouvelée. Néanmoins, l'eau de mer est un milieu complexe, composé d'une multitude de sels minéraux et de microorganismes qui peuvent influencer les mécanismes et les cinétiques de dégradation de polymères

biodégradables. Dans l'optique de découpler les facteurs biotiques des mécanismes physico-chimiques, des essais de vieillissement (suivi de dégradation) ont été réalisés en eau distillée, exempte de bactéries, à différentes températures. A l'inverse le suivi de la biodégradation du PLA et du PHBV en milieu marin a été effectué grâce à des tests respirométriques. Les résultats de ces tests réalisés sur plusieurs milieux d'incubation permettent de confirmer si ces biopolymères sont capables de subir une bio-assimilation en milieu marin.

Pour chacun des biopolymères présentés, l'influence du milieu d'immersion a donc été analysée et l'influence de la géométrie sur la cinétique et les mécanismes de dégradation des échantillons a également été étudiée.

Enfin, une méthodologie de caractérisation multi-échelles a pu être employée systématiquement incluant l'échelle macromoléculaire (évolution de la masse molaire), microscopique (évolution de la morphologie) ou macroscopique (évolution des propriétés mécaniques) afin d'établir une base de connaissances des mécanismes de dégradation. Ces informations sont ensuite utilisées dans deux approches afin de prédire la durée de vie de ces biopolymères pour une température de l'eau définie : le principe d'équivalence temps / température associé à la loi d'Arrhénius ainsi qu'une approche cinétique basée sur la cinétique des coupures de chaînes.

Bilan des travaux

La dégradation du PLA en milieu aqueux, est thermoactivée. À faible température, i.e. 25 et 30°C, les propriétés des éprouvettes de PLA sont relativement constantes dans le temps. Dès lors que la température devient plus élevée, i.e. 40 et 50°C, la dégradation est nettement accélérée. Dans ces conditions, une nette déviation du comportement Fickien est observée traduisant un endommagement au sein du polymère lié, entre autre, à l'hydrolyse des liaisons esters qui augmente l'hydrophilie globale. On peut aussi penser que la proximité de ces températures de vieillissement avec la température de transition vitreuse du PLA ($T_g \sim 55-60^\circ\text{C}$) joue un rôle décisif sur l'accélération des phénomènes de diffusion, due à une augmentation drastique de la mobilité moléculaire des chaînes aux alentours de la T_g . Les observations MEB ont révélé l'apparition de microcavités au cœur de l'éprouvette illustrant un mode de dégradation hétérogène, autocatalytique confirmé par l'analyse du nombre de coupures de chaînes et par la nanoindentation. Les résultats obtenus sur les films vieillis ont mis en évidence une dégradation plus lente par rapport aux éprouvettes massives liée à la prédominance de l'effet autocatalytique lorsque les épaisseurs augmentent.

Le principal mécanisme identifié en eau distillée est donc l'hydrolyse. L'immersion en eau de mer naturelle implique une cinétique légèrement plus faible expliquée par un potentiel chimique différent entre l'eau distillée et l'eau de mer. Concernant les résultats obtenus sur les films après immersion en eau de mer filtrée et renouvelée, ils ont mis en avant un autre mécanisme de dégradation associé à une dégradation bactérienne en surface, et absent dans le cas du vieillissement naturel. La représentativité des essais accélérés sur films peut ainsi être remise en question. Enfin, les tests respirométriques ont révélé une biodégradation lente sur un milieu composé de sable et d'eau de mer avec un taux de biodégradation d'à peine 20% après 360 jours d'incubation, mais qui est comparable aux valeurs trouvées dans la littérature. Le taux de biodégradation est étonnamment plus conséquent sur sable d'estran avec environ 50% après 600 jours d'incubation. Le type de bactéries peut influencer le pourcentage de biodégradation et l'identification des différentes familles présentes dans le milieu d'incubation permettrait d'obtenir davantage d'informations.

La cinétique de dégradation hydrolytique des éprouvettes de PHBV est accélérée par la température d'immersion. La déviation progressive du comportement Fickien, aux températures les plus élevées, traduit l'apparition d'une compétition entre la diffusion de l'eau et le mécanisme d'hydrolyse. Dans le cas d'un vieillissement en milieu marin, le PHBV, beaucoup plus sensible au milieu d'immersion que le PLA, se dégrade principalement en surface via une érosion liée à une attaque enzymatique. La perte de masse des éprouvettes vieilles en conditions naturelles pendant 2 ans atteint même plus de 20%.

La diminution de l'épaisseur des échantillons de PHBV ne modifie pas les mécanismes de dégradation en eau distillée, contrairement au PLA. Néanmoins, le suivi du vieillissement en milieu marin des films de PHBV a mis en avant des différences considérables comparativement aux éprouvettes. Après 6 mois en eau de mer naturelle et 4 mois en eau de mer filtrée et renouvelée 40°C, l'épaisseur des films a fortement diminué, ce qui est confirmée par les observations MEB et les suivis gravimétriques. Les caractérisations des films sont devenus impossibles au-delà. La surface de contact entre l'échantillon et l'eau de mer contenant les microorganismes, supérieure dans le cas des films, semble être l'un des paramètres les plus influents. Enfin, les tests de biodégradation ont confirmé que, in fine, les produits lessivés sont bien biodégradés. Le bilan de ces tests est très positif puisqu'ils révèlent que le PHBV se biodégrade en milieu marin à 25°C, quel que soit le milieu d'incubation étudié. Les microorganismes marins, présent dans la rade de Lorient, sont donc capables de métaboliser le PHBV.

Deux méthodes de prédiction de la durée de vie ont été abordées. La première repose sur le principe d'équivalence temps/température basé sur des indicateurs macroscopiques tels que la déformation à la rupture et la deuxième s'appuie plutôt sur la cinétique des coupures de chaînes.

Étant donné la complexité des mécanismes de dégradation des deux biopolymères tels que l'accélération de la dégradation par la température, la déviation du comportement Fickien pour les hautes températures traduisant une dégradation inhomogène, l'influence de la géométrie sur les mécanismes de dégradation du PLA ou l'influence de l'eau de mer sur la dégradation du PHBV avec une dégradation biotique, les modèles prédictifs ont été appliqués sur les matériaux immergés en eau distillée afin de valider leur utilisation sur ces matériaux. Les durées de vie estimées pour le PLA diffèrent légèrement d'une méthode à l'autre contrairement au PHBV où une bonne corrélation, entre les deux méthodes étudiées, a été mise en avant.

Perspectives

Vision matériaux

L'étude du vieillissement marin de mélange de biopolymères à base de PLA ou de PHA en proportions variables permettrait d'enrichir les connaissances et de mieux maîtriser les cinétiques de dégradation. L'incorporation de charges et/ou de fibres végétales peut également être envisagée, de manière à moduler la cinétique de dégradation et aussi à optimiser le contrôle de la durée de vie de ces biopolymères lors de leur mise en service. Il est également possible d'envisager un couplage avec un vieillissement mécanique.

Vision estimation de la durée de vie

Un autre point qui peut être envisagé est la modélisation du vieillissement intégrant une transition d'échelles permettant de tenir compte de l'hétérogénéité de dégradation du PLA. Ceci requiert une caractérisation physico-chimique locale (cinétique de croissance des trous, DSC à cœur et peau, microtomes...). D'autre part, la dégradation biotique doit également être prise en compte notamment pour les PHBV. Des protocoles de biodégradation accélérée par des paramètres comme la concentration en bactéries ou le type de bactéries doivent être mis en place afin de pouvoir accélérer les mécanismes de vieillissement des biopolymères.

Vision environnementale

Le développement des biopolymères s'effectue en réponse à une demande en polymère plus respectueux de l'environnement. Néanmoins, les outils d'ACV se focalisent principalement sur leur production à défaut de pouvoir se baser sur une durée de vie fiable. Ceci veut dire qu'à l'heure actuelle il est très difficile d'évaluer correctement l'impact environnemental des biopolymères. La combinaison entre essais de vieillissement, estimation de la durée de vie et ACV pourrait permettre de favoriser l'emploi et le développement des biopolymères.

Annexes

I. Cas particulier des fibres de PLA

La dégradation hydrolytique des fibres de PLA a également été étudiée car elle peut apporter des éléments complémentaires. De plus, la problématique des filets « fantômes », autrement dit des filets perdus ou abandonnés en mer, représente une sérieuse menace pour les écosystèmes marins et côtiers. Dans ce manuscrit, nous avons souhaité mettre en avant le vieillissement des fibres de PLA en milieu aqueux car elles intéressent de plus en plus les industriels comme matériau de substitution au polyamide par exemple, souvent utilisé dans le secteur de la pêche. Avant d'envisager son remplacement, il convient d'étudier les mécanismes et la cinétique de dégradation des fibres de PLA. Dans cette dernière partie, l'évolution des propriétés mécaniques et thermiques en fonction des différents types de vieillissement est présentée. Le suivi de l'absorption d'eau ainsi que les coefficients de diffusion ne sont pas déterminés dans cette partie mais des essais de DVS doivent être réalisés sur ces fibres à différentes températures. Des données concernant l'absorption d'eau des fibres sont néanmoins disponibles dans la littérature [240].

1. Évolution des propriétés mécaniques

L'évolution des propriétés mécaniques des fibres immergées en eau distillée et en milieu marin à différentes températures est représentée sur la Figure 117. Les résultats correspondent aux tests réalisés à l'état sec, l'absorption et la désorption de l'eau étant très rapides.

Les propriétés initiales de la fibre de PLA sont nettement supérieures à celles des films et des éprouvettes avec une contrainte à la rupture aux alentours de 250 MPa et une déformation à la rupture d'environ 80% (les fibres possèdent une structure allongée avec une orientation des chaînes optimisée). Les fibres proviennent directement de NatureWorks® et leur composition n'est pas bien définie. Des additifs tels que des plastifiants ont pu être rajoutés au PLA pour faciliter sa mise en œuvre et augmenter les propriétés finales des fibres. Cependant, si l'on compare avec les propriétés des fibres d'origine pétrochimiques, la contrainte à la rupture est nettement inférieure [241], [242].

Après vieillissement, les tendances sont sensiblement les mêmes que celles observées pour les éprouvettes et les films avec une dégradation prématurée des fibres provoquée par l'augmentation de la température. Après plus de deux ans d'immersion en eau de mer naturelle ou en eau de mer filtrée et renouvelée à 4 et 25°C, les propriétés mécaniques des fibres sont quasiment constantes.

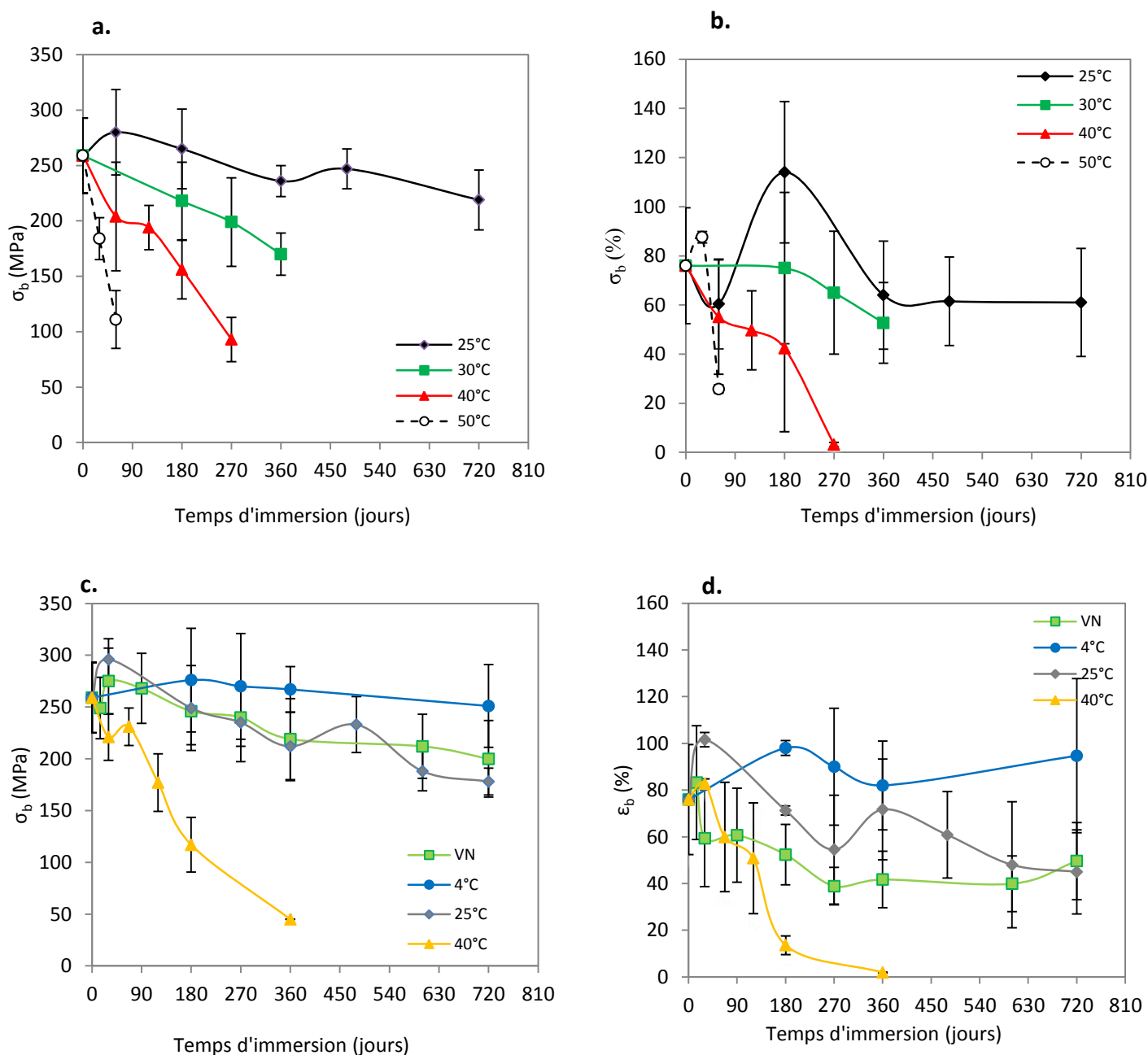


Figure 117 : Évolution de la contrainte à rupture et de la déformation à la rupture des fibres de PLA vieilles en eau distillée (a et b) et en milieu marin (c et d).

De plus, des tests de traction ont peut être réalisés après 270 jours d'immersion à 40°C et après 60 jours à 50°C, ce qui n'a pas été possible sur les films ou sur les éprouvettes. Malgré

leurs diamètres très faibles et donc une surface spécifique supérieure, elles sont plus résistantes à la dégradation hydrolytique que les films ou les éprouvettes, ce qui est sans doute lié à la présence d'additifs qui retardent la dégradation ou à une morphologie différente. Une analyse thermogravimétrique permettrait d'avoir plus d'informations.

L'évolution du module d'Young dans chaque milieu est présentée dans le Tableau 43.

	Milieu d'immersion	Temps d'immersion (jours)	Module d'Young (MPa)	Évolution (%)
	non vieilli		5197 ± 951	
	VN	720	5077 ± 875	- 3%
4°C	eau de mer	720	6264 ± 1080	+ 20%
25°C	eau distillée	720	4293 ± 1039	- 18%
	eau de mer	720	4121 ± 1089	- 21%
30°C	eau distillée	360	5886 ± 978	+ 13%
40°C	eau distillée	180	7015 ± 1068	+ 34%
	eau de mer	180	7915 ± 1454	+ 52%
50°C	eau distillée	60	6138 ± 1641	+ 18%

Tableau 43 : Évolution du module d'Young après chaque type de vieillissement

Le module d'Young est relativement constant après 2 ans d'immersion en conditions naturelles mais augmente de 20% après 2 ans dans les cuves à 4°C. À 25°C, il diminue d'environ 20% dans les deux milieux pour le même temps d'immersion. Pour les plus hautes températures, l'augmentation du module peut être attribuée à des changements morphologiques engendrés par des coupures de chaînes dues à l'hydrolyse, comme ceux observés précédemment.

2. Évolution des propriétés thermiques

Le Tableau 44 montre l'évolution des propriétés thermiques des fibres pour chaque condition en fonction du temps d'immersion.

Au premier chauffage, il n'y a pas d'évolution majeure de la température de transition vitreuse. La température de fusion a diminué après 2 ans en immersion à 4°C et pour les

vieillissements à haute température (40 et 50°C). Dans certains cas, à 4, 25 et 30°C, un double pic de fusion est observé, absent pour les immersions à plus hautes températures. Cette observation est contraire à ce que l'on a pu observer pour les films ou les éprouvettes. Au deuxième chauffage, la baisse de la température de transition vitreuse, de cristallisation froide et de fusion est plus marquée à 40 et 50°C, ce qui indique une dégradation irréversible avec un nombre de coupures de chaînes plus important dans ces conditions.

Immersion (jours)			1 ^{ère} chauffe						2 ^{ème} chauffe					
			T _g (°C)	T _{cc} (°C)	ΔH _{cc} (J/g)	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)	χ _c (%)	T _g (°C)	T _{cc} (°C)	ΔH _{cc} (J/g)	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)	χ _c (%)
non vieilli			64,9	134,9	4,4	168,9	42,3	40,7	58,6	109,4	32,1	170,2	40,2	8,7
VN	720	M	61,4	136,2	2,5	167,5	35,7	36,7	56	102,4	25,1	168,1	40,3	16,3
4°C	720	M	66,3	110,7	0,4	165,2*	40,1	42,5	60,3	112,5	-	171,2	39,8	42,8
25°C	720	Ed	65	138	4	169	42,9	41,8	52	97	31	164,1	47,8	17,8
	720	M	66,6	121,6	2,6	169*	45	45,6	59,6	110,4	36,5	169,4	42,3	6,2
30°C	360	Ed	67,4	138,7	4,1	168,6*	39,3	37,8	55,4	105,1	30,8	167,5	41,3	11,2
40°C	180	Ed	68,1	136,5	4,1	167,9	38,4	36,8	49,4	90,8	12,4	161,8	45,7	35,7
	180	M	64	-	-	164,5	46,2	-	51,3	93,5	20,3	163,6	44,9	26,5
50°C	60	Ed	66,7	-	-	165,4	52,3	-	48,4	87,4	6,3	161,5	50,2	47,2

Tableau 44 : Évolution des propriétés thermiques des fibres de PLA (VN = vieillissement naturel et *=double pic de fusion, M = eau de mer et Ed = eau distillée).

Le taux de cristallinité initial des fibres est nettement supérieur à celui des films et des éprouvettes, ce qui peut expliquer les propriétés mécaniques plus élevées et une tenue à l'humidité supérieure. Après vieillissement et au premier chauffage, il est relativement constant contrairement au deuxième chauffage, après lequel le taux de cristallinité augmente dans la plupart des cas, excepté après 2 ans en immersion à 25°C en eau de mer. Cette augmentation est à mettre en relation avec l'augmentation du module d'Young, notamment après une immersion à 40°C.

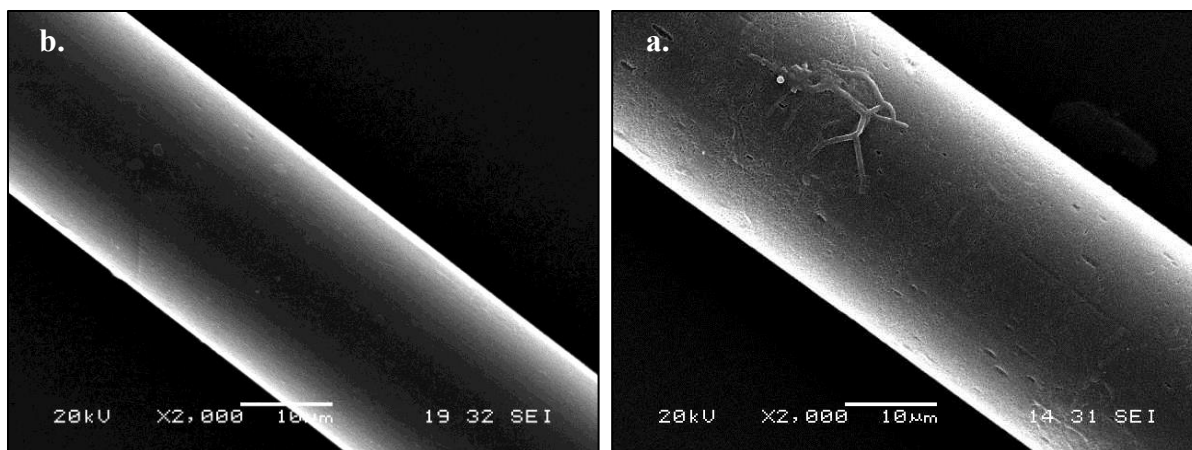


Figure 118 : Surface d'une fibre non vieillie (a) et après un vieillissement de 360 jours à 40°C en eau de mer filtrée et renouvelée (b).

La surface d'une fibre non vieillie et celle obtenue après 12 mois d'immersion à 40°C en eau de mer filtrée et renouvelée ont été étudiées. La dégradation des fibres de PLA semble avoir lieu en surface (Figure 118), avec une augmentation de la rugosité après vieillissement, ce qui a déjà été observé dans le cas des films. Cependant, une coupe transversale et des analyses par IRTF, nano-indentation auraient été pertinentes pour confirmer l'absence de dégradation à cœur.

Des caractérisations plus poussées sur l'étude de la dégradation des fibres telles que le suivi de masses molaires ou encore le suivi de l'aspect de surface par microscopie à force atomique (AFM) permettraient d'obtenir des informations supplémentaires sur les mécanismes de dégradation de ce type de matériau.

L'étude concernant les fibres de PLA a confirmé la forte dépendance de la cinétique de dégradation à la température. Cependant, à température ambiante et après 2 ans d'immersion, les propriétés mécaniques sont relativement constantes. Ces résultats sont rassurants d'un point de vue industriel car les fibres présentent une durabilité significative. Par contre, en considérant son utilisation pour une application marine, la durabilité des fibres PLA sera sans doute beaucoup moins élevée que celle d'un polymère d'origine pétrochimique et non biodégradable (voir chapitre 5).

II. Étude du comportement en fissuration des films de PLA

L'étude du comportement en fissuration des films de PLA est une approche originale qui repose sur la théorie de la mécanique de rupture et prend en compte la présence de défauts, contrairement à un test de traction uniaxiale par exemple. L'intérêt de ces tests est d'appréhender les mécanismes de dégradation en analysant les propriétés d'amorçage et de propagation de la fissure. La ténacité des films polymères est mesurable grâce au concept du travail essentiel de rupture. Les méthodes traditionnelles comme par exemple l'intégrale J, requiert un formalisme mathématique lourd et ne sont pas applicables dans ce cas car elles imposent une éprouvette plus épaisse garantissant un état de déformation plane [201]. Les films, de faible épaisseur par définition, sont sollicités en état de contrainte plane. Cependant, il n'existe pas encore de méthode normalisée à l'heure actuelle mais des protocoles expérimentaux ont cependant été développés par le groupe européen ESIS TC4 (European Structural Integrity Society) pour la mesure du travail essentiel de rupture en état de contrainte plane [200].

Basée sur la proposition de Broberg [243], la zone non-élastique en fond de fissure peut être divisée en 2 parties : une zone interne appelée zone de processus de rupture interne (inner fracture process zone) où le processus de rupture se produit et une zone externe appelée zone de déformation plastique externe (outer plastic déformation zone) où la déformation plastique est nécessaire pour accommoder les grandes déformations dans la zone interne (voir Figure 36 du chapitre 2). Au cours de la propagation de la fissure, beaucoup d'énergie dissipée dans la zone plastique n'est pas directement associée au processus de rupture. L'énergie dispersée dans la zone de processus de rupture sert à la rupture.

Ainsi, l'énergie totale de rupture, W_f , peut être divisée en deux composantes : W_e qui est le travail essentiel de rupture dissipé dans la zone de processus de rupture (travail élastique) et W_p qui est le travail non-essentiel de rupture dissipé dans la zone plastique externe. (voir Eq. 16 et 17 du chapitre 2). Concernant l'étude du vieillissement des films en immersion, le suivi de l'évolution de la ténacité du polymère est très intéressant car c'est une propriété intrinsèque du polymère. De plus, ces tests sont innovants et très rarement utilisés sur des biopolymères [244].

Ces tests ont donc été réalisés sur les films de PLA non vieilli et après une immersion en eau de mer filtrée et renouvelée à 25°C pendant 6 mois. La géométrie principalement recommandée pour la détermination du travail essentiel de rupture est la double entaille

latérale profonde, aussi appelé DDENT (Deeply Double Edge Notched Tension). La gamme de longueurs du ligament s'étend de 3 à 11 mm, et dépend fortement de l'épaisseur du film [200]. Tous les paramètres utilisés ont été précisément décrits dans le chapitre 2 et pour chaque longueur de ligament étudiée, 20 répétitions ont été effectuées.

1. Observation de la qualité de l'entaille

La réalisation de l'entaille au sein du film est une opération particulièrement délicate et la qualité de la fissure est très importante pour ne pas entraîner de répercussions sur les résultats finaux. Une étude préliminaire a été réalisée dans le but de déterminer l'outil optimal parmi l'emporte-pièce, le scalpel ou la lame de rasoir pour réaliser des fissures avec un rayon de courbure le plus faible de manière reproductible. Les images des entailles obtenues sont représentées à la Figure 119 et soulignent clairement l'intérêt de la lame de rasoir.

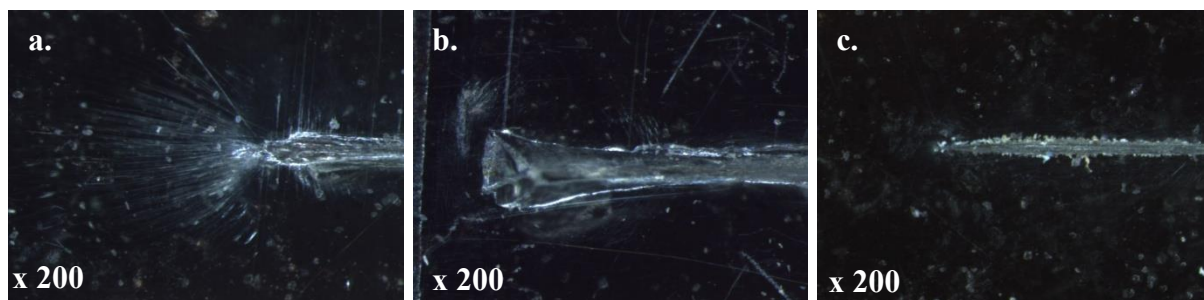


Figure 119 : Représentation de l'entaille obtenue par emporte-pièce (a), scalpel (b) et lame de rasoir (c).

2. Comportement mécanique en fissuration

La Figure 120 représente les comportements typiques de force - déplacement obtenus après un test de fissuration sur un film de PLA non vieilli. La force nécessaire et le déplacement sont d'autant plus importants que la longueur du ligament est grande. La ténacité du PLA, correspondant à l'aire sous la courbe, est donc dépendante de la longueur du ligament. De plus, cette géométrie est intéressante car la fissure se propage de façon symétrique de chaque côté du ligament, ce qui permet d'obtenir une bonne reproductibilité des courbes de traction pour différentes longueurs de ligament. Le comportement ne change pas quand la longueur du ligament augmente. Cela signifie que le mode de rupture des échantillons n'est pas dépendant de la longueur du ligament confirmant les observations de la littérature [245].

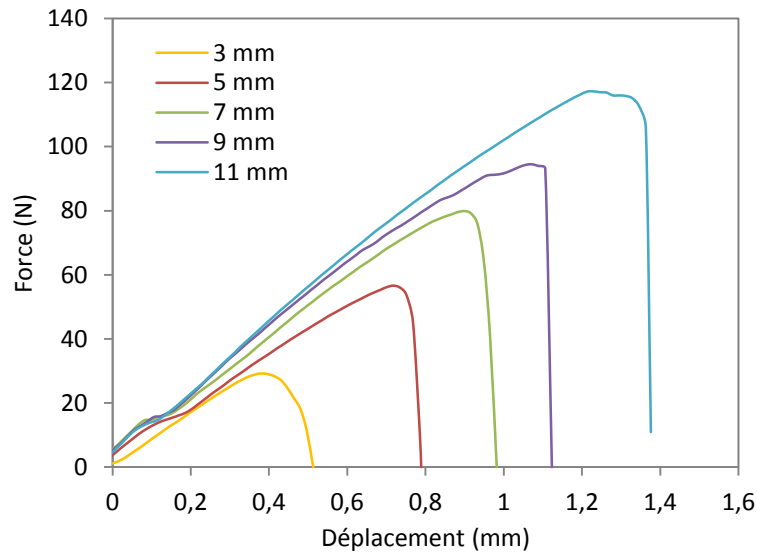


Figure 120 : Courbes de force – déplacement obtenues pour chaque longueur de ligament pour un film non vieilli.

3. Détermination du travail essentiel de rupture W_f

Le travail essentiel de rupture W_f , représenté par l'aire sous les courbes Force vs déplacement, est tracé en fonction de la longueur de ligament. (Figure 121). On constate alors une relation linéaire dont la pente représente βw_p . La valeur de w_e est déterminée par l'extrapolation de W_f à $L = 0$.

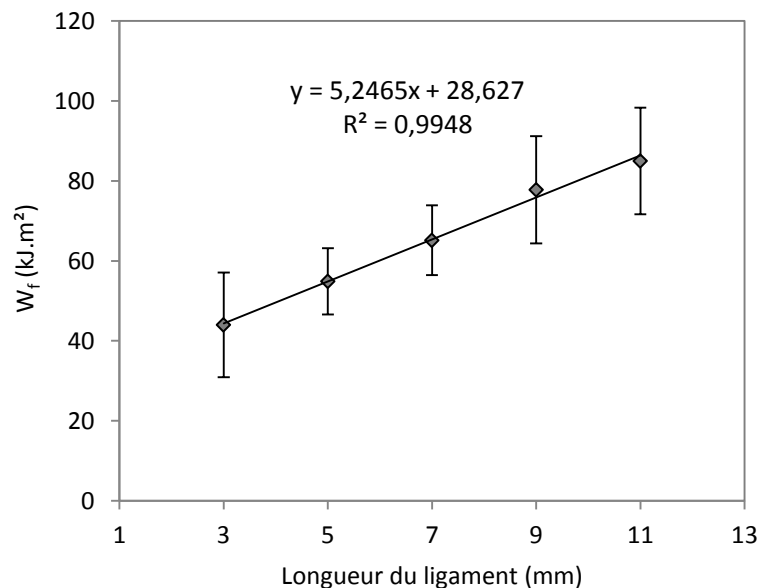


Figure 121 : Évolution du travail essentiel de rupture du PLA pour chaque longueur de ligament.

Le travail essentiel de rupture obtenu, w_e , est de 28,6 kJ/m² et le travail non essentiel de rupture est de 5,25 MJ/m³, pour les films de PLA et avec la géométrie DDENT. Dans la

littérature, seules quelques valeurs sont disponibles pour le PLA et sont légèrement plus faibles: $w_e = 20 \text{ kJ/m}^2$ et $w_p = 2,5 \text{ MJ/m}^3$ [246].

Ces tests ont également été réalisés après un vieillissement en milieu marin à 25°C pendant 6 mois sur des films séchés (Tableau 45). Une légère baisse de w_e est observée mais les résultats sont dans l'ensemble très proches. La dégradation des films n'est pas suffisamment importante pour entraîner des variations dans le travail total spécifique de rupture. Ceci confirme les résultats de traction et notamment de déformation à la rupture.

	$w_e (\text{kJ/m}^2)$	$\beta w_p (\text{MJ/m}^3)$	R^2
PLA non vieilli	28,6	5,25	0,995
25°C – 6 mois	25,9	5,20	0,987

Tableau 45 : Paramètres du travail essentiel de rupture avant et après un vieillissement en eau de mer filtrée et renouvelée à 25°C pendant 6 mois.

Cette étude préliminaire du comportement de film de PLA soumis à des tests de fissuration peut être d'avantage développée. L'influence de la géométrie de l'entaille, vitesse de traction peuvent être analysées ou encore des tests sur des films de PLA vieillis à plus haute température ou à plus long terme.

Ces tests de fissurations réalisés sur les films de PLA sont donc prometteurs mais se doivent d'être davantage développés.

III. Comportement du polyamide 11 en milieu aqueux

Nous avons également étudié le comportement du polyamide 11 en milieu aqueux de la même manière que pour le PLA et le PHBV présentés précédemment. Fabriqué à partir de l'huile végétale de la plante de ricin, il est issu de ressources renouvelables mais il n'est pas biodégradable.

1. Matériels et méthodes

a. Le polyamide 11

Le polyamide 11 (PA 11) est produit par la société Arkema (France) sous la marque Rilsan®. Le grade employé dans cette étude est le PA 11 BESVO-A-FDA, spécialement conçu pour les machines d'extrusion ou de moulage par soufflage. Les principales caractéristiques de ce polymère sont rapportées dans le Tableau 8 :

Caractéristiques	Valeurs
Densité	1,03
Indice de fluidité (g/10 min) : [210°C, 2.16 kg]	1,5
Température de fusion (°C)	180-190
Température de transition vitreuse (°C)	45-50
Masse molaire moyenne en nombre (g.mol ⁻¹)	44 200

Tableau 46 : Caractéristiques physico-chimiques du PA 11.

b. Mise en œuvre des échantillons

Avant chaque mise en œuvre, les granulés de PA 11 sont placés dans une étuve sous vide à 80°C pendant 12h, afin d'éviter une dégradation prématurée au cours de la mise en œuvre.

➔ Préparation des éprouvettes par moulage par injection

La presse à injecter utilisée est de type Battenfeld HM 80/120 et possède une force de fermeture de 80 tonnes. Les éprouvettes, de type « haltère » sont injectées aux dimensions normalisées (ISO 527), soit 200 x 10 x 4 mm³. Les paramètres utilisés pour injecter les éprouvettes en PA 11 sont présentés dans le Tableau 10.

Paramètres d'injection	PA 11
Vitesse d'injection (cm ³ .s ⁻¹)	600
Température fourreau (°C)	260 / 250 / 250 / 250
Pression de maintien (bars)	2000
Temps de refroidissement (s)	20
Temps de cycle (s)	34
Température moule (°C)	70

Tableau 47 : Paramètres d'injection utilisés

➔ *Préparation des films par extrusion/calendrage*

Des films d'environ 200 µm ont également été étudiés dans cette étude et les paramètres utilisés pour l'élaboration des films par extrusion et calendrage sont rassemblés dans le Tableau 48.

Paramètres d'extrusion	PA 11 – 200 µm
Température fourreau (°C)	250
Température filière (°C)	250
Vitesse de la vis (tr/min)	40
Paramètres de calendrage	
Température rouleau (°C)	50
Vitesse rouleau (tr/min)	0,5

Tableau 48: Paramètres d'extrusion et de calendrage utilisés.

c. Conditions de vieillissement

Les échantillons ont été immergés dans plusieurs milieux à différentes températures. De façon analogue aux chapitres 3 et 4, le premier milieu étudié est l'eau distillée à 25, 30, 40 et 50°C. Le vieillissement marin des échantillons de PA 11 est également analysé dans deux milieux : eau de mer naturelle et eau de mer filtrée et renouvelée à 4, 25 et 40°C. La fréquence des prélèvements est nettement moins élevée que pour les polymères présentés précédemment : après 6 et 12 mois. Les techniques de caractérisations sont également les mêmes : suivi de

l'absorption d'eau, observations MEB, suivi des propriétés mécaniques et thermiques, analyses SEC.

2. Vieillissement hydrothermique des éprouvettes de PA 11

a. Suivi de l'absorption d'eau

La Figure 122 présente l'évolution de l'absorption d'eau des éprouvettes de PA 11 immergées en eau distillée (a) et en eau de mer (b) à différentes températures. En eau distillée, le comportement de l'eau est typiquement Fickien avec une relation initiale linéaire entre l'absorption d'eau et la racine carré du temps et l'apparition d'un plateau à saturation aux temps longs. Contrairement à ce que nous avons observé pour le PLA ou encore pour le PHBV, la température influence peu la valeur du plateau à saturation compris entre 0,82 et 1,00 % (Tableau 49). Serpe et al. [34] ont obtenu sur un autre grade (BESNO TL) une valeur de plateau à saturation légèrement plus élevée pour une immersion en eau distillée à 52°C (pH 7), aux alentours de 1,5%.

En eau de mer, le comportement de l'eau est également Fickien et est très proche de celui observé en eau distillée pour les températures d'immersion de 25 et 40°C. Les valeurs des plateaux à saturation (Tableau 49) sont semblables à 25°C mais légèrement inférieures à 40°C.

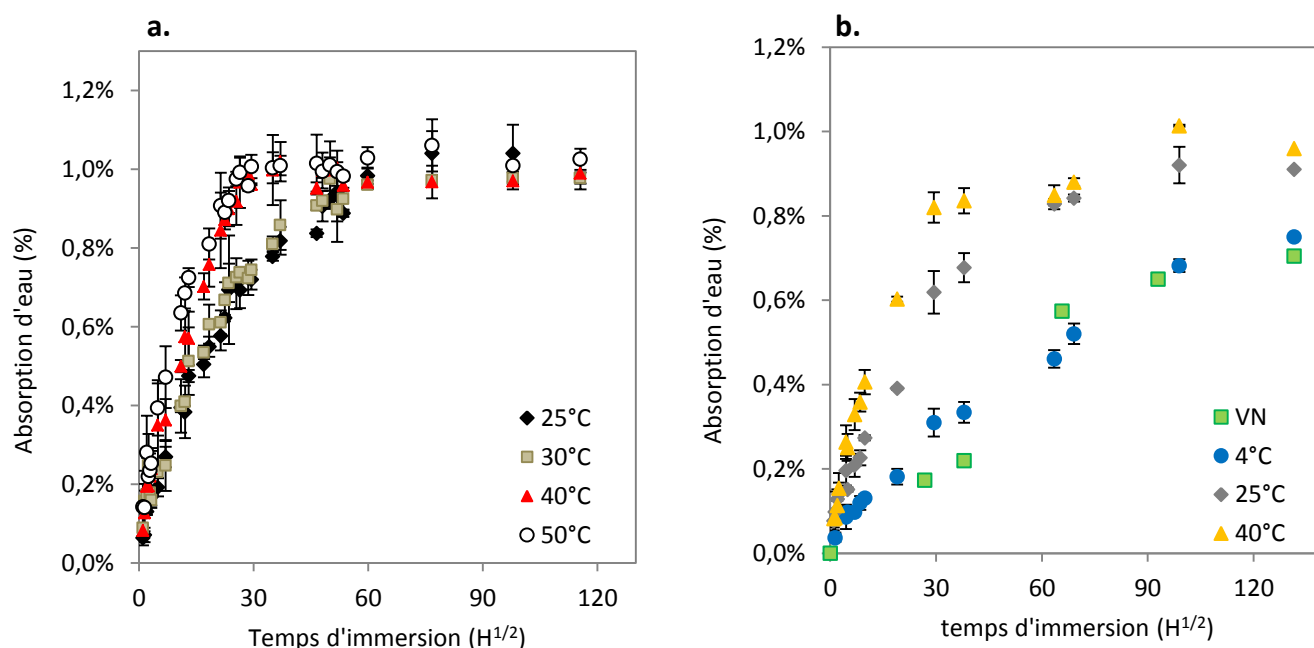


Figure 122 : Évolution de l'absorption d'eau des éprouvettes de PA 11 immergées en eau distillée (a) et en eau de mer (b) à différentes températures (VN = Vieillissement Naturel)

En raison de sa structure chimique, le PA 11 absorbe relativement peu d'eau par rapport à d'autres polyamides tel que le PA 6 [247] ou encore le PA 6,6 [248].

Les coefficients de diffusion sont ensuite calculés et présentés dans le Tableau 49. Ils sont dépendants de la température. Ils sont aussi légèrement dépendants du milieu avec des coefficients de diffusion plus faibles obtenus en eau de mer. En comparaison avec la littérature et en considérant une immersion à 50°C, le coefficient de diffusion est légèrement plus élevé que celui obtenu par Serpe et al. [34] mais reste malgré tout du même ordre de grandeur. En immersion en eau distillée à 50°C, le PA 11 est saturé en eau en seulement 3 jours contre plus de 40 jours en eau de mer filtrée et renouvelée à 4°C.

T (°C)	<i>Eau distillée</i>		<i>Eau de mer</i>	
	M_{∞} (%)	D.10 ⁻⁸ (cm ² /s)	M_{∞} (%)	D.10 ⁻⁸ (cm ² /s)
4°C	-	-	0,65 ± 0,04	0,41
25°C	0,82 ± 0,04	3,15	0,82 ± 0,04	2,49
30°C	0,84 ± 0,03	4,03	-	-
40°C	0,96 ± 0,04	5,47	0,89 ± 0,04	4,06
50°C	1,00 ± 0,05	6,37	-	-

Tableau 49 : Valeurs des plateaux à saturation et détermination des coefficients de diffusion D.

b. Observations microscopiques

La Figure 123 présente les faciès de rupture obtenus sous azote des éprouvettes de PA 11 non vieilles et vieilles pendant 12 mois en conditions naturelles et en eau distillée à 40 et 50°C.

Il n'y a pas de différences significatives entre les différents faciès observés au MEB. Concernant la zone proche de la surface, aucune hétérogénéité n'est notée et aucune microcavité à cœur ou fissure n'est observée. Le PA 11 ne semble pas avoir subi une quelconque dégradation dans ces conditions.

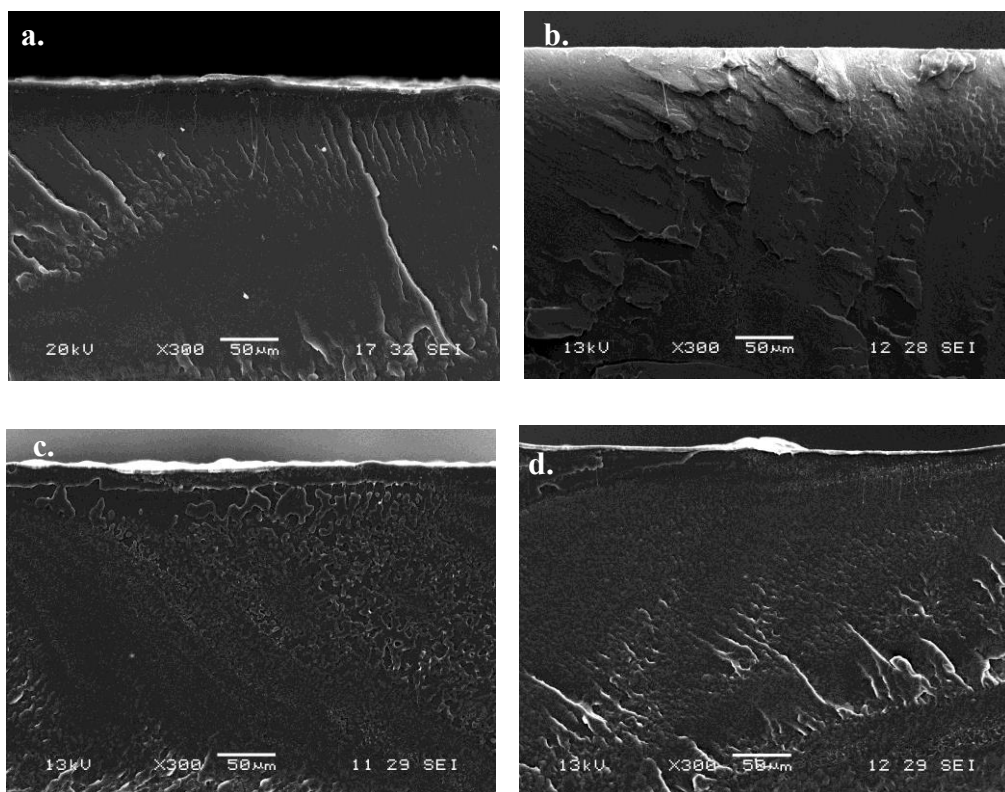


Figure 123 : Faciès de rupture sous azote des éprouvettes de PA 11 non vieilles (a), après une immersion de 12 mois en conditions naturelles (b), en eau distillée à 40°C (c) et à 50°C (d).

c. Suivi des propriétés mécaniques

Après chaque prélèvement, le suivi des propriétés mécaniques des éprouvettes de PA 11 est réalisé grâce à des tests de traction uniaxiale. Le PA 11 est un polymère ductile avec une déformation à la rupture supérieure à 200%. Le module d'Young a donc été déterminé avec un extensomètre. Puis, les propriétés à la rupture ont été déterminées dans un second temps sans extensomètre. Le Tableau 50 répertorie les propriétés mécaniques, à l'état sec, des éprouvettes de PA 11 dans chacun des milieux après 12 mois d'immersion.

Après 12 mois d'immersion, le module d'Young a légèrement augmenté, avec une évolution plus importante dans le cas d'une immersion en eau de mer filtrée et renouvelée à 25 et 40°C. La température de vieillissement ne semble pas influencer sur les valeurs de module déterminées.

Concernant la contrainte à la rupture et la déformation à la rupture, elles ont globalement diminué dans tous les cas et la température d'immersion ne semble pas non plus jouer sur l'évolution de la contrainte.

Milieu		Temps d'immersion (jours)	E (MPa)	σ_{rupt} (MPa)			ε_{rupt} (%)	
non vieilli			1035 \pm 91	46,1 \pm 0,9			257 \pm 14,5	
vieillissement naturel		360	1103 \pm 38	+ 6	36,6 \pm 0,7	- 21	198 \pm 10,5	- 25
4°C	eau de mer	360	1180 \pm 45	+ 14	36,7 \pm 1,5	- 21	222,7 \pm 19,6	- 14
25°C	eau distillée	360	1138 \pm 74	+ 10	38,0 \pm 1,2	- 18	255 \pm 16,5	=
	eau de mer	360	1254 \pm 44	+ 21	43,1 \pm 4,8	- 7	234,5 \pm 24,7	- 9
30°C	eau distillée	360	1118 \pm 23	+ 8	40,8 \pm 3,2	- 12	207,7 \pm 21	- 20
40°C	eau distillée	360	1164 \pm 95	+ 12	38,7 \pm 1,0	- 17	172,2 \pm 25,7	- 33
	eau de mer	360	1249 \pm 80	+ 20	41,1 \pm 1,2	- 11	157,4 \pm 31,1	- 39
50°C	eau distillée	360	1127 \pm 25	+ 9	38,3 \pm 2,1	- 17	93,4 \pm 17,5	- 64

Tableau 50 : Évolution des propriétés mécaniques des éprouvettes de PA 11

Malgré des températures d'immersion modérées, comparativement à ce que l'on peut trouver dans la littérature [34], [249], [250], l'évolution de la déformation à la rupture n'est pas négligeable après 12 mois d'immersion en eau distillée à 40 et 50°C avec une diminution de plus de 30 et de 60%, respectivement.

d. Évolution des masses molaires

Les évolutions des masses molaires après 6 mois d'immersion en eau distillée et 12 mois d'immersion en milieu marin sont présentées sur la Figure 124.

La masse molaire moyenne en nombre (\bar{M}_n) a légèrement diminué après 6 mois en eau distillée à 50°C et elle est relativement constante dans tous les autres cas de vieillissement. Concernant l'évolution de la masse molaire moyenne en poids (\bar{M}_w), elle a diminué dans tous les cas sauf après une immersion en conditions naturelles de 12 mois. L'indice de polymolécularité, quant à lui, est globalement constant pour chacun des milieux, révélant un mécanisme de coupures de chaînes complètement aléatoire, déjà observé dans la littérature [250], [251].

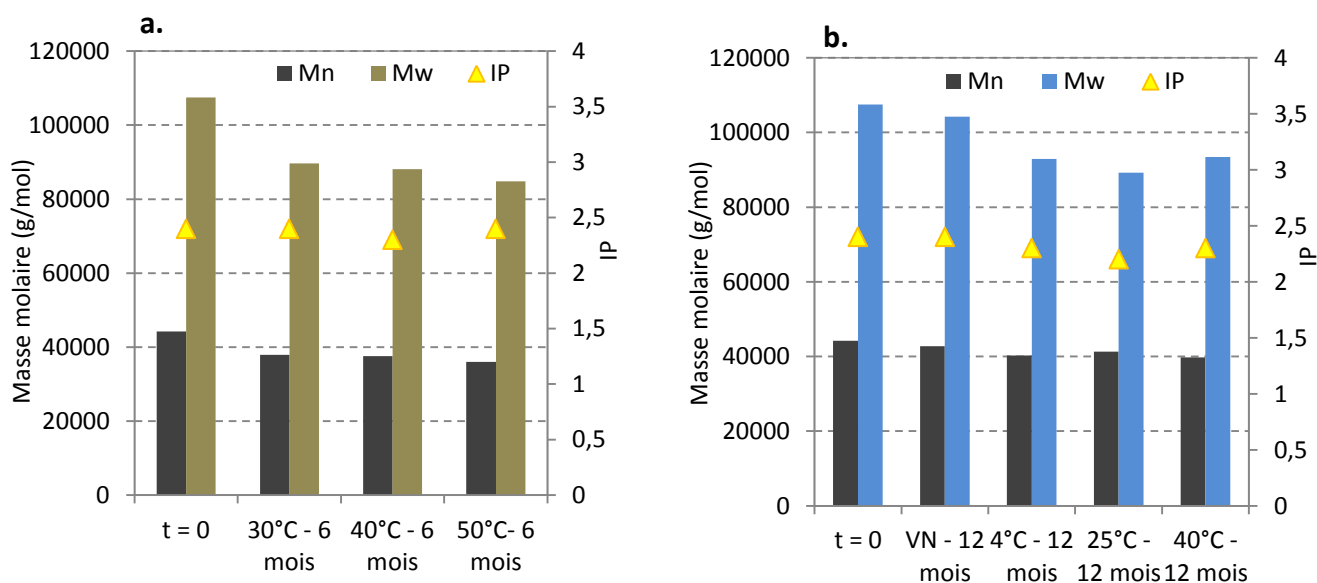


Figure 124 : Évolution des masses molaires (\bar{M}_n et \bar{M}_w) et des indices de polymolécularité (IP) du PA 11 après 6 mois en eau distillée et 12 mois en milieu marin.

Ces résultats indiquent que le PA 11 est relativement stable après 1 an d'immersion, ce qui confirme les résultats mécaniques obtenus. Cependant, les résultats SEC des éprouvettes de PA 11 vieilles en eau distillée correspondent à des temps d'immersion de 6 mois. Des analyses supplémentaires, après 12 mois de vieillissement, nous permettraient d'avoir davantage d'informations concernant les éprouvettes vieilles à 40 et 50°C.

e. Évolution des propriétés thermiques

L'évolution des propriétés thermiques est présentée dans le Tableau 51. Le taux de cristallinité est calculé à partir de l'enthalpie de fusion d'un PA 11 purement cristallin, estimée à 226,4 J.g⁻¹ [252].

Malgré une légère baisse globale de la température de fusion au premier chauffage, les propriétés thermiques sont constantes après 12 mois d'immersion dans chacun des milieux. Le taux de cristallinité est également constant après 12 mois d'immersion. Le suivi des températures de transition ne permet pas de mettre en avant une dégradation possible liée à l'hydrolyse des liaisons amides, même pour le PA 11 vieilli à 50°C.

milieu		1 ^{ère} chauffage			Refroidissement		2 ^{ème} chauffage		
		T _m (°C)	ΔH _m (J/g)	χ _c (%)	T _c (°C)	ΔH _c (J/g)	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)	χ _c (%)
non vieilli		193	69	30	158	51	188	56	25
VN		192	73	32	158	45	189	52	23
4°C	eau de mer	192	69	30	156	42	190	47	21
25°C	eau distillée	188	64	28	155	37	188	43	19
	eau de mer	191	80	35	159	46	189	55	24
30°C	eau distillée	187	55	25	159	52	189	57	25
40°C	eau distillée	190	62	27	159	54	188	58	26
	eau de mer	189	59	26	159	52	188	58	26
50°C	eau distillée	191	68	30	161	53	188	58	26

Tableau 51 : Évolution des températures de transition et des enthalpies correspondantes au 1^{er} chauffage, pendant le refroidissement et au 2^{ème} chauffage.

En parallèle, des tests sur des films plus fins d'environ 200 μm ont également été réalisés et les résultats sont très semblables. Les résultats ne seront donc pas décrits dans cette annexe.

Pour conclure, nous pouvons dire que le PA 11 est stable, que ce soit en eau distillée ou en eau de mer, dans l'intervalle de temps considéré (12 mois). La température d'immersion dans cette étude est trop basse et/ou le temps de l'étude trop court pour observer un début de dégradation de ce matériau immergé en milieu aqueux. À 50°C, une diminution de la déformation à la rupture non négligeable est observée mais les propriétés thermiques restent relativement stables. Ces essais sont toujours en cours au laboratoire et un prélèvement après 24 mois d'immersion permettra d'en savoir plus sur la durabilité du PA 11 dans les conditions étudiées.

Références bibliographiques

- [1] R. C. Thompson, Y. Olsen, R. P. Mitchell, A. Davis, S. J. Rowland, A. W. G. John, D. McGonigle, and A. E. Russell, “Lost at Sea: Where Is All the Plastic?,” *Science*, 304, 5672, 838–838, 2004.
- [2] D. K. A. Barnes, F. Galgani, R. C. Thompson, and M. Barlaz, “Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments,” *Phil. Trans. R. Soc. B*, 364, 1526, 1985–1998, 2009.
- [3] Arte.tv, *Le dessous des cartes - Des îles de déchets*. 2011.
- [4] C. J. Moore, S. L. Moore, M. K. Leecaster, and S. B. Weisberg, “A Comparison of Plastic and Plankton in the North Pacific Central Gyre,” *Marine Pollution Bulletin*, 42, 12, 1297–1300, 2001.
- [5] “Le Télégramme - Monde - Saïda, son port de pêche et sa montagne de déchets,” *Le Télégramme*, 2010.
- [6] “Expédition MED - Méditerranée En Danger,” 2014. [Online]. Available: <http://www.expeditionmed.eu/fr/fr/2014/05/cannes-2014-la-palme-de-la-pollution-pour-la-mer-poubelle-en-mediterranee/>.
- [7] A. L. Bond, J. F. Provencher, P.-Y. Daoust, and Z. N. Lucas, “Plastic ingestion by fulmars and shearwaters at Sable Island, Nova Scotia, Canada,” *Marine Pollution Bulletin*.
- [8] A. L. Andrady, “Microplastics in the marine environment,” *Marine Pollution Bulletin*, 62, 8, 1596–1605, 2011.
- [9] F. Faure, V. Gagnaux, H. Baecher, V. Neuhaus, and L. De Alencastro, “Bulletin de l’ARPEA - Microplastiques sur les plages et la surfaces du Léman,” 49, 257, 15–18, 2013.
- [10] M. Zbyszewski, P. L. Corcoran, and A. Hockin, “Comparison of the distribution and degradation of plastic debris along shorelines of the Great Lakes, North America,” *Journal of Great Lakes Research*, 40, 2, 288–299, 2014.
- [11] M. Bergmann and M. Klages, “Increase of litter at the Arctic deep-sea observatory Hausgarten,” *Marine Pollution Bulletin*, 0, 2012.
- [12] D. K. A. Barnes, A. Walters, and L. Gonçalves, “Macroplastics at sea around Antarctica,” *Marine Environmental Research*, 70, 2, 250–252, 2010.
- [13] D. K. A. Barnes, “Biodiversity: Invasions by marine life on plastic debris,” *Nature*, 416, 6883, 808–809, 2002.
- [14] L. M. Rios, C. Moore, and P. R. Jones, “Persistent organic pollutants carried by synthetic polymers in the ocean environment,” *Marine Pollution Bulletin*, 54, 8, 1230–1237, 2007.
- [15] L. N. Vandenberg, R. Hauser, M. Marcus, N. Olea, and W. V. Welshons, “Human exposure to bisphenol A (BPA),” *Reproductive Toxicology*, 24, 2, 139–177, 2007.
- [16] C. M. Boerger, G. L. Lattin, S. L. Moore, and C. J. Moore, “Plastic ingestion by planktivorous fishes in the North Pacific Central Gyre,” *Marine Pollution Bulletin*, 60, 12, 2275–2278, 2010.
- [17] J. A. Ivar do Sul and M. F. Costa, “The present and future of microplastic pollution in the marine environment,” *Environmental Pollution*, 185, 352–364, 2014.
- [18] M. Loubry, “PlasticsEurope : la production de matières plastiques en France et en Europe,” 2012. [Online]. Available: <http://www.plasticseurope.fr>.
- [19] C. Duval, *Matières plastiques et environnement: recyclage, valorisation, biodégradabilité, écoconception*. Dunod, 2004.

- [20] N. F. da Cruz, S. Ferreira, M. Cabral, P. Simões, and R. C. Marques, "Packaging waste recycling in Europe: Is the industry paying for it?," *Waste Management*, 34, 2, 298–308, 2014.
- [21] D. Crowley, A. Staines, C. Collins, J. Bracken, M. Bruen, J. Fry, V. Hrymak, D. Malone, B. Magette, M. Ryan, and C. Thunhurst, "Health and Environmental Effects of Landfilling and Incineration of Waste - A Literature Review," *Reports*, 2003.
- [22] F. Galgani, S. Jaunet, A. Campillo, X. Guenegon, and E. His, "Distribution and abundance of debris on the continental shelf of the north-western Mediterranean Sea," *Marine Pollution Bulletin*, 30, 11, 713–717, 1995.
- [23] B. Briel and L. Vilain, *Vers l'agriculture durable*. Educagri Editions, 1999.
- [24] "NF EN 13432 -Exigences relatives aux emballages valorisables par compostage et biodégradation - Programme d'essai et critères d'évaluation de l'acceptation finale des emballages." Afnor, 2000.
- [25] ISO 14040, "Management environnemental - Analyse du cycle de vie - Principes et cadre." 2006.
- [26] ISO 14044, "Management environnemental - Analyse du cycle de vie - Exigences et lignes directrices." 2006.
- [27] A. Le Duigou, "Contribution à l'étude des biocomposites," Thèse de l'Université de Bretagne-Sud, Lorient, 2010.
- [28] J.-C. Chatesland and J.-C. Chesnais, *La population du monde: Géants démographiques et défis internationaux*. Paris: Les cahiers de l'INED (Institut National d'Etudes Démographiques), 2002.
- [29] M. Guillou and G. Matheron, *9 milliards d'hommes à nourrir : un défi pour demain*. Paris: F. Bourin, 2011.
- [30] S. Paillard, S. Treyer, and b. Dorin, *Agrimonde : scénarios de défis pour nourrir le monde en 2050*. Editions Quae, 2010.
- [31] F. Galgani, I. Poitou, and L. Colasse, *Une mer propre, mission impossible ? 70 clés pour comprendre les déchets en mer*. Editions Quae, 2013.
- [32] European-bioplastics, "Global production capacities of bioplastics," 2014. .
- [33] K. P. Pramoda, T. Liu, Z. Liu, C. He, and H.-J. Sue, "Thermal degradation behavior of polyamide 6/clay nanocomposites," *Polymer Degradation and Stability*, 81, 1, 47–56, 2003.
- [34] G. Serpe, N. Chaupart, and J. Verdu, "Ageing of polyamide 11 in acid solutions," *Polymer*, 38, 8, 1911–1917, 1997.
- [35] P. Feuilloley, G. César, L. Benguigui, Y. Grohens, I. Pillin, H. Bewa, S. Lefaux, and M. Jamal, "Degradation of Polyethylene Designed for Agricultural Purposes," *J Polym Environ*, 13, 4, 349–355, 2005.
- [36] I. Jakubowicz, N. Yarahmadi, and V. Arthurson, "Kinetics of abiotic and biotic degradability of low-density polyethylene containing prodegradant additives and its effect on the growth of microbial communities," *Polymer Degradation and Stability*, 96, 5, 919–928, 2011.
- [37] S. Bonhomme, A. Cueur, A.-M. Delort, J. Lemaire, M. Sancelme, and G. Scott, "Environmental biodegradation of polyethylene," *Polymer Degradation and Stability*, 81, 3, 441–452, 2003.
- [38] S. Fontanella, S. Bonhomme, M. Koutny, L. Husarova, J.-M. Brusson, J.-P. Courdavault, S. Pitteri, G. Samuel, G. Pichon, J. Lemaire, and A.-M. Delort, "Comparison of the biodegradability of various polyethylene films containing pro-oxidant additives," *Polymer Degradation and Stability*, 95, 6, 1011–1021, 2010.
- [39] K. S. Anderson, K. M. Schreck, and M. A. Hillmyer, "Toughening Polylactide," *Polymer Reviews*, 48, 1, 85–108, 2008.

- [40] L. Shen, J. Haufe, and M. Patel, "Product overview and market projection of emerging.," PRO-BIP, 2009.
- [41] J. Lunt, "Large-scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers," *Polymer Degradation and Stability*, 59, 1–3, 145–152, 1998.
- [42] J. Lunt and A. L. Shafer, "Polylactic Acid Polymers from Com. Applications in the Textiles Industry," *Journal of Industrial Textiles*, 29, 3, 191–205, 2000.
- [43] W. H. Carothers, G. L. Dorough, and F. J. van Natta, "Studies of polymerization and ring formation - The reversible polymerization of six-membered cyclic esters.," *J. Am. Chem. Soc.*, 54, 2, 761–772, 1932.
- [44] S.-H. Hyon, K. Jamshidi, and Y. Ikada, "Synthesis of polylactides with different molecular weights," *Biomaterials*, 18, 22, 1503–1508, 1997.
- [45] D. Garlotta, "A Literature Review of Poly(Lactic Acid)," *Journal of Polymers and the Environment*, 9, 2, 63–84, 2001.
- [46] E. Rudnik, *Compostable Polymer Materials*. Elsevier, 2010.
- [47] G. Perego, G. D. Cella, and C. Bastioli, "Effect of molecular weight and crystallinity on poly(lactic acid) mechanical properties," *J. Appl. Polym. Sci.*, 59, 1, 37–43, 1996.
- [48] J. R. Dorgan, H. Lehermeier, and M. Mang, "Thermal and Rheological Properties of Commercial-Grade Poly(Lactic Acid)s," *Journal of Polymers and the Environment*, 8, 1, 1–9, 2000.
- [49] A. P. Gupta and V. Kumar, "New emerging trends in synthetic biodegradable polymers – Polylactide: A critique," *European Polymer Journal*, 43, 10, 4053–4074, 2007.
- [50] C.-C. Chen, J.-Y. Chueh, H. Tseng, H.-M. Huang, and S.-Y. Lee, "Preparation and characterization of biodegradable PLA polymeric blends," *Biomaterials*, 24, 7, 1167–1173, 2003.
- [51] D. Wyart, "Les polymères biodégradables | Techniques de l'Ingénieur," AM3579, 2007.
- [52] G. Kale, R. Auras, and S. P. Singh, "Comparison of the degradability of poly(lactide) packages in composting and ambient exposure conditions," *Packaging Technology and Science*, 20, 1, 49–70, 2007.
- [53] G. Kale, T. Kijchavengkul, R. Auras, M. Rubino, S. E. Selke, and S. P. Singh, "Compostability of Bioplastic Packaging Materials: An Overview," *Macromolecular Bioscience*, 7, 3, 255–277, 2007.
- [54] E. T. H. Vink, D. A. Glassner, J. J. Kolstad, R. J. Wooley, and R. P. O'Connor, "ORIGINAL RESEARCH: The eco-profiles for current and near-future NatureWorks® polylactide (PLA) production," *Industrial Biotechnology*, 3, 1, 58–81, 2007.
- [55] E. T. H. Vink, S. Davies, and J. J. Kolstad, "ORIGINAL RESEARCH: The eco-profile for current Ingeo® polylactide production," *Industrial Biotechnology*, 6, 4, 212–224, 2010.
- [56] W. J. Groot and T. Borén, "Life cycle assessment of the manufacture of lactide and PLA biopolymers from sugarcane in Thailand," *Int J Life Cycle Assess*, 15, 9, 970–984, 2010.
- [57] M. R. Yates and C. Y. Barlow, "Life cycle assessments of biodegradable, commercial biopolymers—A critical review," *Resources, Conservation and Recycling*, 78, 54–66, 2013.
- [58] S. Madival, R. Auras, S. P. Singh, and R. Narayan, "Assessment of the environmental profile of PLA, PET and PS clamshell containers using LCA methodology," *Journal of Cleaner Production*, 17, 13, 1183–1194, 2009.
- [59] F. Gironi and V. Piemonte, "Life cycle assessment of polylactic acid and polyethylene terephthalate bottles for drinking water," *Environ. Prog. Sustainable Energy*, 30, 3, 459–468, 2011.

- [60] B. G. Hermann, L. Debeer, B. De Wilde, K. Blok, and M. K. Patel, "To compost or not to compost: Carbon and energy footprints of biodegradable materials' waste treatment," *Polymer Degradation and Stability*, 96, 6, 1159–1171, 2011.
- [61] E. T. H. Vink, K. R. Rábago, D. A. Glassner, and P. R. Gruber, "Applications of life cycle assessment to NatureWorksTM polylactide (PLA) production," *Polymer Degradation and Stability*, 80, 3, 403–419, 2003.
- [62] I. Pillin, N. Montrelay, and Y. Grohens, "Thermo-mechanical characterization of plasticized PLA: Is the miscibility the only significant factor?," *Polymer*, 47, 13, 4676–4682, 2006.
- [63] A. Le Duigou, I. Pillin, A. Bourmaud, P. Davies, and C. Baley, "Effect of recycling on mechanical behaviour of biocompostable flax/poly(l-lactide) composites," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 39, 9, 1471–1478, 2008.
- [64] Ivan Chodak, *Polyhydroxyalkanoates : Origin, Properties and applications*. Elsevier, 2011.
- [65] S. Chardron, S. Bruzard, B. Lignot, A. Elain, and O. Sire, "Characterization of bionanocomposites based on medium chain length polyhydroxyalkanoates synthesized by *Pseudomonas oleovorans*," *Polymer Testing*, 29, 8, 966–971, 2010.
- [66] K. Sudesh, H. Abe, and Y. Doi, "Synthesis, structure and properties of polyhydroxyalkanoates: biological polyesters," *Progress in Polymer Science*, 25, 10, 1503–1555, 2000.
- [67] R. W. Lenz and R. H. Marchessault, "Bacterial Polyesters: Biosynthesis, Biodegradable Plastics and Biotechnology," *Biomacromolecules*, 6, 1, 1–8, 2005.
- [68] A. M. Gumel, M. S. M. Annuar, and Y. Chisti, "Recent Advances in the Production, Recovery and Applications of Polyhydroxyalkanoates," *J Polym Environ*, 21, 2, 580–605, 2013.
- [69] R. D. Ashby, D. K. Y. Solaiman, and T. A. Foglia, "The synthesis of short- and medium-chain-length poly(hydroxyalkanoate) mixtures from glucose- or alkanolic acid-grown *Pseudomonas oleovorans*," *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.*, 28, 3, 147–153, 2002.
- [70] E. G. Fernandes, M. Pietrini, and E. Chiellini, "Bio-Based Polymeric Composites Comprising Wood Flour as Filler," *Biomacromolecules*, 5, 4, 1200–1205, 2004.
- [71] S. Chardron, "Optimisation d'un film d'emballage : approche intégrée de la production, formulation et de l'aptitude au contact alimentaire d'un biocomposite," Thèse de l'Université de Bretagne-Sud, Lorient, 2009.
- [72] H. M. Müller and D. Seebach, "Poly(hydroxyalkanoates): A Fifth Class of Physiologically Important Organic Biopolymers?," *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 32, 4, 477–502, 1993.
- [73] J. T. Gorke, K. Okrasa, A. Louwagie, R. J. Kazlauskas, and F. Sreenc, "Enzymatic synthesis of poly(hydroxyalkanoates) in ionic liquids," *Journal of Biotechnology*, 132, 3, 306–313, 2007.
- [74] C. G. Jaffredo, J.-F. Carpentier, and S. M. Guillaume, "Organocatalyzed controlled ROP of β -lactones towards poly(hydroxyalkanoate)s: from β -butyrolactone to benzyl β -malolactone polymers," *Polym. Chem.*, 4, 13, 3837–3850, 2013.
- [75] Y. Doi, Y. Kanesawa, M. Kunioka, and T. Saito, "Biodegradation of microbial copolyesters: poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) and poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate)," *Macromolecules*, 23, 1, 26–31, 1990.
- [76] C.-Y. Loo, W.-H. Lee, T. Tsuge, Y. Doi, and K. Sudesh, "Biosynthesis and Characterization of Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) from Palm Oil Products in a *Wautersia eutropha* Mutant," *Biotechnol Lett*, 27, 18, 1405–1410, 2005.
- [77] T. Ohura, Y. Aoyagi, K. Takagi, Y. Yoshida, K. Kasuya, and Y. Doi, "Biodegradation of poly(3-hydroxyalkanoic acids) fibers and isolation of poly(3-hydroxybutyric acid)-

- degrading microorganisms under aquatic environments,” *Polymer Degradation and Stability*, 63, 1, 23–29, 1999.
- [78] Rutot Delphine and Dubois Philippe, “Les (bio)polymères biodégradables : l’enjeu de demain,” 86, 10, 2004.
- [79] H. Alata, T. Aoyama, and Y. Inoue, “Effect of Aging on the Mechanical Properties of Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate),” *Macromolecules*, 40, 13, 4546–4551, 2007.
- [80] R. Crétois, N. Follain, E. Dargent, J. Soulestin, S. Bourbigot, S. Marais, and L. Lebrun, “Microstructure and barrier properties of PHBV/organoclays bionanocomposites,” *Journal of Membrane Science*, 467, 56–66, 2014.
- [81] D. Z. Bucci, L. B. B. Tavares, and I. Sell, “PHB packaging for the storage of food products,” *Polymer Testing*, 24, 5, 564–571, 2005.
- [82] E. L. Siew, N. F. Rajab, A. B. Osman, K. Sudesh, and S. H. Inayat-Hussain, “In vitro biocompatibility evaluation of poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate) copolymer in fibroblast cells,” *J. Biomed. Mater. Res.*, 81A, 2, 317–325, 2007.
- [83] D. P. Martin and S. F. Williams, “Medical applications of poly-4-hydroxybutyrate: a strong flexible absorbable biomaterial,” *Biochemical Engineering Journal*, 16, 2, 97–105, 2003.
- [84] I. Noda, P. R. Green, M. M. Satkowski, and L. A. Schechtman, “Preparation and Properties of a Novel Class of Polyhydroxyalkanoate Copolymers†,” *Biomacromolecules*, 6, 2, 580–586, 2005.
- [85] L. Savenkova, Z. Gercberga, I. Bibers, and M. Kalnin, “Effect of 3-hydroxy valerate content on some physical and mechanical properties of polyhydroxyalkanoates produced by *Azotobacter chroococcum*,” *Process Biochemistry*, 36, 5, 445–450, 2000.
- [86] S. Chanprateep, “Current trends in biodegradable polyhydroxyalkanoates,” *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 110, 6, 621–632, 2010.
- [87] T. L. Bluhm, G. K. Hamer, R. H. Marchessault, C. A. Fyfe, and R. P. Veregin, “Isodimorphism in bacterial poly(β -hydroxybutyrate-co- β -hydroxyvalerate),” *Macromolecules*, 19, 11, 2871–2876, 1986.
- [88] N. Gurieff and P. Lant, “Comparative life cycle assessment and financial analysis of mixed culture polyhydroxyalkanoate production,” *Bioresource Technology*, 98, 17, 3393–3403, 2007.
- [89] M. Heyde, “Ecological considerations on the use and production of biosynthetic and synthetic biodegradable polymers,” *Polymer Degradation and Stability*, 59, 1–3, 3–6, 1998.
- [90] T. U. Gerngross, “Can biotechnology move us toward a sustainable society?,” *Nat Biotech*, 17, 6, 541–544, 1999.
- [91] Gerngross Tillman U., “Polyhydroxyalkanoates: The Answer to Sustainable Polymer Production,” in *Chemicals and Materials from Renewable Resources*, 784, American Chemical Society, 2001, 10–23.
- [92] M. Akiyama, T. Tsuge, and Y. Doi, “Environmental life cycle comparison of polyhydroxyalkanoates produced from renewable carbon resources by bacterial fermentation,” *Polymer Degradation and Stability*, 80, 1, 183–194, 2003.
- [93] S. Kim and B. Dale, “Life Cycle Assessment Study of Biopolymers (Polyhydroxyalkanoates) - Derived from No-Tilled Corn (11 pp),” *Int J Life Cycle Assessment*, 10, 3, 200–210, 2005.
- [94] S. Kim and B. E. Dale, “Energy and Greenhouse Gas Profiles of Polyhydroxybutyrates Derived from Corn Grain: A Life Cycle Perspective,” *Environ. Sci. Technol.*, 42, 20, 7690–7695, 2008.

- [95] K. G. Harding, J. S. Dennis, H. von Blottnitz, and S. T. L. Harrison, "Environmental analysis of plastic production processes: Comparing petroleum-based polypropylene and polyethylene with biologically-based poly- β -hydroxybutyric acid using life cycle analysis," *Journal of Biotechnology*, 130, 1, 57–66, 2007.
- [96] A. Kendall, "A life cycle assessment of biopolymer production from material recovery facility residuals," *Resources, Conservation and Recycling*, 61, 69–74, 2012.
- [97] D. Rhu, W. Lee, J. Kim, and E. Choi, "Polyhydroxyalkanoate (PHA) production from waste," 2003. [Online]. Available: <http://www.iwaponline.com/wst/04808/wst048080221.htm>. [Accessed: 27-May-2014].
- [98] Z. W. Zhong, B. Song, and C. X. Huang, "Environmental Impacts of Three Polyhydroxyalkanoate (PHA) Manufacturing Processes," *Materials and Manufacturing Processes*, 24, 5, 519–523, 2009.
- [99] Y. M. Corre and S. Bruzard, *projet PHApack* - http://www-limatb.univ-ubs.fr/servlet/com.univ.collaboratif.utils.LectureFichier?ID_FICHIER=1356254541028. 2014.
- [100] G. Q. Chen, "A microbial polyhydroxyalkanoates (PHA) based bio- and materials industry," *Chemical Society Reviews*, 38, 2434–2446, 2009.
- [101] K. Ruth, A. Grubelnik, R. Hartmann, T. Egli, M. Zinn, and Q. Ren, "Efficient Production of (R)-3-Hydroxycarboxylic Acids by Biotechnological Conversion of Polyhydroxyalkanoates and Their Purification," *Biomacromolecules*, 8, 1, 279–286, 2007.
- [102] B. Fayolle and J. Verdu, "Vieillessement physique des matériaux polymères | Techniques de l'Ingénieur," AM 3150, 2005.
- [103] V. Le Saux, "Fatigue et vieillissement des élastomères en environnements marin et thermique : de la caractérisation accélérée au calcul de structure," Thèse de l'Université de Bretagne occidentale - Brest, 2010.
- [104] J. Mercier, "Prise en compte du vieillissement et de l'endommagement dans le dimensionnement de structures en matériaux composites," Thèse de l'École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2006.
- [105] H. G. Carter and K. G. Kibler, "Langmuir-Type Model for Anomalous Moisture Diffusion In Composite Resins," *Journal of Composite Materials*, 12, 2, 118–131, 1978.
- [106] P. M. Jacobs and F. R. Jones, "Diffusion of moisture into two-phase polymers," *J Mater Sci*, 24, 7, 2331–2336, 1989.
- [107] V. Berthé, L. Ferry, J. C. Bénézet, and A. Bergeret, "Ageing of different biodegradable polyesters blends mechanical and hygrothermal behavior," *Polymer Degradation and Stability*, 95, 3, 262–269, 2010.
- [108] M. P. Foulc, A. Bergeret, L. Ferry, P. Ienny, and A. Crespy, "Study of hygrothermal ageing of glass fibre reinforced PET composites," *Polymer Degradation and Stability*, 89, 3, 461–470, 2005.
- [109] J. Verdu, "Action de l'eau sur les plastiques | Techniques de l'Ingénieur," AM3165, 2000.
- [110] A. Arbelaiz, B. Fernández, J. A. Ramos, A. Retegi, R. Llano-Ponte, and I. Mondragon, "Mechanical properties of short flax fibre bundle/polypropylene composites: Influence of matrix/fibre modification, fibre content, water uptake and recycling," *Composites Science and Technology*, 65, 10, 1582–1592, 2005.
- [111] W. V. Srubar III, C. W. Frank, and S. L. Billington, "Modeling the kinetics of water transport and hydroexpansion in a lignocellulose-reinforced bacterial copolyester," *Polymer*, 53, 11, 2152–2161, 2012.

- [112] A. Le Duigou, P. Davies, and C. Baley, "Seawater ageing of flax/poly(lactic acid) biocomposites," *Polymer Degradation and Stability*, 94, 7, 1151–1162, 2009.
- [113] C. Y. Tang, D. Z. Chen, T. M. Yue, K. C. Chan, C. P. Tsui, and P. H. F. Yu, "Water absorption and solubility of PHBHV/HA nanocomposites," *Composites Science and Technology*, 68, 7–8, 1927–1934, 2008.
- [114] J. George, S. S. Bhagawan, and S. Thomas, "Effects of environment on the properties of low-density polyethylene composites reinforced with pineapple-leaf fibre," *Composites Science and Technology*, 58, 9, 1471–1485, 1998.
- [115] Y.-M. Corre, S. Bruzard, J.-L. Audic, and Y. Grohens, "Morphology and functional properties of commercial polyhydroxyalkanoates: A comprehensive and comparative study," *Polymer Testing*, 31, 2, 226–235, 2012.
- [116] Struik (L. C. E.), *Physica aging in amorphous polymers and other materials*, 106. Amsterdam: Elsevier, 1978.
- [117] A. Regazzi, "Contribution à l'étude du vieillissement couplé thermo-hydro-mécanique de biocomposite PLA/lin," Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2013.
- [118] F. Jacquemin, S. Fréour, and R. Guillén, "Prediction of local hygroscopic stresses for composite structures – Analytical and numerical micro-mechanical approaches," *Composites Science and Technology*, 69, 1, 17–21, 2009.
- [119] S. Li and S. McCarthy, "Further investigations on the hydrolytic degradation of poly (DL-lactide)," *Biomaterials*, 20, 1, 35–44, 1999.
- [120] M. Hakkarainen, "Aliphatic Polyesters: Abiotic and Biotic Degradation and Degradation Products," in *Degradable Aliphatic Polyesters*, Springer Berlin Heidelberg, 2002, 113–138.
- [121] A. Pegoretti and A. Penati, "Effects of hygrothermal aging on the molar mass and thermal properties of recycled poly(ethylene terephthalate) and its short glass fibre composites," *Polymer Degradation and Stability*, 86, 2, 233–243, 2004.
- [122] C. C. Chu, "Degradation phenomena of two linear aliphatic polyester fibres used in medicine and surgery," *Polymer*, 26, 4, 591–594, 1985.
- [123] M.-A. Paul, C. Delcourt, M. Alexandre, P. Degée, F. Monteverde, and P. Dubois, "Polylactide/montmorillonite nanocomposites: study of the hydrolytic degradation," *Polymer Degradation and Stability*, 87, 3, 535–542, 2005.
- [124] K. Fukushima, D. Tabuani, M. Dottori, I. Armentano, J. M. Kenny, and G. Camino, "Effect of temperature and nanoparticle type on hydrolytic degradation of poly(lactic acid) nanocomposites," *Polymer Degradation and Stability*, 96, 12, 2120–2129, 2011.
- [125] A. Bergeret, L. Ferry, and P. Ienny, "Revue des Composites et des Matériaux Avancés Vieillessement hygrothermique des composites thermoplastiques renforcés par des fibres de verre. Partie I. Les mécanismes de vieillissement des composites polyéthylène téréphthalate (PET)/verre," 18, n°1, 2008.
- [126] L. Gautier, B. Mortaigne, V. Bellenger, and J. Verdu, "Osmotic cracking nucleation in hydrothermal-aged polyester matrix," *Polymer*, 41, 7, 2481–2490, 2000.
- [127] Pons, Bergeret A, Ferry L, and BENEZET JC, "Ageing of Biopolymers reinforced by Alterable Glass Fiber," presented at the International Committee on Composite Materials, International Committee on Composite Materials, Edinbourg, Scotland, 2009.
- [128] Y. Huang, C. Zhang, Y. Pan, Y. Zhou, L. Jiang, and Y. Dan, "Effect of NR on the hydrolytic degradation of PLA," *Polymer Degradation and Stability*, 98, 5, 943–950, 2013.
- [129] Y. B. Luo, X.-L. Wang, and Y.-Z. Wang, "Effect of TiO₂ nanoparticles on the long-term hydrolytic degradation behavior of PLA," *Polymer Degradation and Stability*, 97, 5, 721–728, 2012.

- [130] D. L. Kaplan, "Introduction to Biopolymers from Renewable Resources," in *Biopolymers from Renewable Resources*, D. D. L. Kaplan, Ed. Springer Berlin Heidelberg, 1998, 1–29.
- [131] N. A. Weir, F. J. Buchanan, J. F. Orr, D. F. Farrar, and G. R. Dickson, "Degradation of poly-L-lactide. Part 2: Increased temperature accelerated degradation," *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part H: Journal of Engineering in Medicine*, 218, 5, 321–330, 2004.
- [132] S. S. Shah, K. J. Zhu, and C. G. Pitt, "Poly-DL-lactic acid: Polyethylene glycol block copolymers. The influence of polyethylene glycol on the degradation of poly-DL-lactic acid," *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, 5, 5, 421–431, 1994.
- [133] S. M. Li and M. Vert, "Morphological Changes Resulting from the Hydrolytic Degradation of Stereocopolymers Derived from L- and DL-Lactides," *Macromolecules*, 27, 11, 3107–3110, 1994.
- [134] S. Li, "Hydrolytic degradation characteristics of aliphatic polyesters derived from lactic and glycolic acids," *J. Biomed. Mater. Res.*, 48, 3, 342–353, 1999.
- [135] H. Tsuji and Y. Ikada, "Properties and morphology of poly(L-lactide). II. Hydrolysis in alkaline solution," *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, 36, 1, 59–66, 1998.
- [136] I. Grizzi, H. Garreau, S. Li, and M. Vert, "Hydrolytic degradation of devices based on poly(dl-lactic acid) size-dependence," *Biomaterials*, 16, 4, 305–311, 1995.
- [137] C. P. Joziase, D. W. Grijpma, J. E. Bergsma, F. W. Cordewener, R. R. M. Bos, and A. J. Pennings, "The influence of morphology on the (hydrolytic degradation of as-polymerized and hot-drawn poly(L-lactide)),," *Colloid Polym Sci*, 276, 11, 968–975, 1998.
- [138] H. Pistner, D. R. Bendi, J. Mühling, and J. F. Reuther, "Poly (l-lactide): a long-term degradation study in vivo: Part III. Analytical characterization," *Biomaterials*, 14, 4, 291–298, 1993.
- [139] H. Pistner, H. Stallforth, R. Gutwald, J. Mühling, J. Reuther, and C. Michel, "Poly(l-lactide): a long-term degradation study in vivo: Part II: physico-mechanical behaviour of implants," *Biomaterials*, 15, 6, 439–450, 1994.
- [140] C. Migliaresi, L. Fambri, and D. Cohn, "A study on the in vitro degradation of poly(lactic acid)," *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, 5, 6, 591–606, 1994.
- [141] H. Fukuzaki, M. Yoshida, M. Asano, and M. Kumakura, "Synthesis of copoly(d,l-lactic acid) with relatively low molecular weight and in vitro degradation," *European Polymer Journal*, 25, 10, 1019–1026, 1989.
- [142] A. U. Daniels, M. K. O. Chang, K. P. Andriano, and J. Heller, "Mechanical properties of biodegradable polymers and composites proposed for internal fixation of bone," *J. App. Biomater.*, 1, 1, 57–78, 1990.
- [143] H. Tsuji, "Autocatalytic hydrolysis of amorphous-made polylactides: effects of l-lactide content, tacticity, and enantiomeric polymer blending," *Polymer*, 43, 6, 1789–1796, 2002.
- [144] D. Karst and Y. Yang, "Molecular modeling study of the resistance of PLA to hydrolysis based on the blending of PLLA and PDLA," *Polymer*, 47, 13, 4845–4850, 2006.
- [145] S. H. Imam, S. H. Gordon, R. L. Shogren, T. R. Tosteson, N. S. Govind, and R. V. Greene, "Degradation of Starch–Poly(β -Hydroxybutyrate-Co- β -Hydroxyvalerate) Bioplastic in Tropical Coastal Waters," *Appl. Environ. Microbiol.*, 65, 2, 431–437, 1999.
- [146] T. G. Volova, A. N. Boyandin, A. D. Vasiliev, V. A. Karpov, S. V. Prudnikova, O. V. Mishukova, U. A. Boyarskikh, M. L. Filipenko, V. P. Rudnev, B. Bá Xuân, V. Việt

- Düng, and I. I. Gitelson, "Biodegradation of polyhydroxyalkanoates (PHAs) in tropical coastal waters and identification of PHA-degrading bacteria," *Polymer Degradation and Stability*, 95, 12, 2350–2359, 2010.
- [147] N. Sridewi, K. Bhubalan, and K. Sudesh, "Degradation of commercially important polyhydroxyalkanoates in tropical mangrove ecosystem," *Polymer Degradation and Stability*, 91, 12, 2931–2940, 2006.
- [148] H. Tsuji, K. Ikarashi, and N. Fukuda, "Poly(l-lactide): XII. Formation, growth, and morphology of crystalline residues as extended-chain crystallites through hydrolysis of poly(l-lactide) films in phosphate-buffered solution," *Polymer Degradation and Stability*, 84, 3, 515–523, 2004.
- [149] H. Tsuji and K. Ikarashi, "In vitro hydrolysis of poly(l-lactide) crystalline residues as extended-chain crystallites. Part I: long-term hydrolysis in phosphate-buffered solution at 37°C," *Biomaterials*, 25, 24, 5449–5455, 2004.
- [150] P. Davies, F. Pomiès, and L. A. Carlsson, "Influence of water and accelerated aging on the shear fracture properties of glass/epoxy composite," *Appl Compos Mater*, 3, 2, 71–87, 1996.
- [151] H. Tsuji and K. Suzuyoshi, "Environmental degradation of biodegradable polyesters 1. Poly(ϵ -caprolactone), poly[(R)-3-hydroxybutyrate], and poly(L-lactide) films in controlled static seawater," *Polymer Degradation and Stability*, 75, 2, 347–355, 2002.
- [152] H. Tsuji and K. Suzuyoshi, "Environmental degradation of biodegradable polyesters 2. Poly(ϵ -caprolactone), poly[(R)-3-hydroxybutyrate], and poly(L-lactide) films in natural dynamic seawater," *Polymer Degradation and Stability*, 75, 2, 357–365, 2002.
- [153] K. Kasuya, K. Takagi, S. Ishiwatari, Y. Yoshida, and Y. Doi, "Biodegradabilities of various aliphatic polyesters in natural waters," *Polymer Degradation and Stability*, 59, 1–3, 327–332, 1998.
- [154] AFNOR, *NF U52-001 : Matériaux biodégradables pour l'agriculture et l'horticulture - Produits de paillage - Exigences et méthodes d'essai*. 2005.
- [155] S. Bruzard, "Document de cours ECPC - Eco-matériaux." Université de Bretagne-Sud, 2011.
- [156] A. Jarerat and Y. Tokiwa, "Poly(L-lactide) degradation by *Saccharothrix waywayandensis*," *Biotechnology Letters*, 25, 5, 401–404, 2003.
- [157] H. Pranamuda and Y. Tokiwa, "Degradation of poly(L-lactide) by strains belonging to genus *Amycolatopsis*," *Biotechnology Letters*, 21, 10, 901–905, 1999.
- [158] Y. Ikura and T. Kudo, "Isolation of a microorganism capable of degrading poly-(L-lactide)," *The Journal of General and Applied Microbiology*, 45, 5, 247–251, 1999.
- [159] K. Tomita, Y. Kuroki, and K. Nagai, "Isolation of thermophiles degrading poly(l-lactic acid)," *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 87, 6, 752–755, 1999.
- [160] A. Torres, S. M. Li, S. Roussos, and M. Vert, "Poly(lactic acid) degradation in soil or under controlled conditions," *Journal of Applied Polymer Science*, 62, 13, 2295–2302, 1996.
- [161] A. Jarerat and Y. Tokiwa, "Degradation of Poly(L-lactide) by a Fungus," *Macromol. Biosci.*, 1, 4, 136–140, 2001.
- [162] R. Quinteros, S. Goodwin, R. W. Lenz, and W. H. Park, "Extracellular degradation of medium chain length poly(β -hydroxyalkanoates) by *Comamonas* sp.," *International Journal of Biological Macromolecules*, 25, 1–3, 135–143, 1999.
- [163] A. Schirmer, D. Jendrosseck, and H. G. Schlegel, "Degradation of poly(3-hydroxyoctanoic acid) [P(3HO)] by bacteria: purification and properties of a P(3HO) depolymerase from *Pseudomonas fluorescens* GK13," *Appl. Environ. Microbiol.*, 59, 4, 1220–1227, 1993.

- [164] C. P. Papaneophytou, E. E. Velali, and A. A. Pantazaki, "Purification and characterization of an extracellular medium-chain length polyhydroxyalkanoate depolymerase from *Thermus thermophilus* HB8," *Polymer Degradation and Stability*, 96, 4, 670–678, 2011.
- [165] Y. H. Rhee, Y. H. Kim, and K.-S. Shin, "Characterization of an extracellular poly(3-hydroxyoctanoate) depolymerase from the marine isolate, *Pseudomonas luteola* M13-4," *Enzyme and Microbial Technology*, 38, 3–4, 529–535, 2006.
- [166] D. Y. Kim and Y. H. Rhee, "Biodegradation of microbial and synthetic polyesters by fungi," *Appl Microbiol Biotechnol*, 61, 4, 300–308, 2003.
- [167] K. Mukai, K. Yamada, and Y. Doi, "Enzymatic degradation of poly(hydroxyalkanoates) by a marine bacterium," *Polymer Degradation and Stability*, 41, 1, 85–91, 1993.
- [168] K. Mukai, K. Yamada, and Y. Doi, "Efficient hydrolysis of polyhydroxyalkanoates by *Pseudomonas stutzeri* YM1414 isolated from lake water," *Polymer Degradation and Stability*, 43, 3, 319–327, 1994.
- [169] N. T. Lotto, M. R. Calil, C. G. F. Guedes, and D. S. Rosa, "The effect of temperature on the biodegradation test," *Materials Science and Engineering: C*, 24, 5, 659–662, 2004.
- [170] A. Copinet, C. Bertrand, S. Govindin, V. Coma, and Y. Couturier, "Effects of ultraviolet light (315 nm), temperature and relative humidity on the degradation of polylactic acid plastic films," *Chemosphere*, 55, 5, 763–773, 2004.
- [171] M. Agarwal, K. W. Koelling, and J. J. Chalmers, "Characterization of the Degradation of Polylactic Acid Polymer in a Solid Substrate Environment," *Biotechnol Progress*, 14, 3, 517–526, 1998.
- [172] M. Itävaara, S. Karjomaa, and J.-F. Selin, "Biodegradation of polylactide in aerobic and anaerobic thermophilic conditions," *Chemosphere*, 46, 6, 879–885, 2002.
- [173] C. Eldsäter, B. Erlandsson, R. Renstad, A.-C. Albertsson, and S. Karlsson, "The biodegradation of amorphous and crystalline regions in film-blown poly(ϵ -caprolactone)," *Polymer*, 41, 4, 1297–1304, 2000.
- [174] S. K. Saha and H. Tsuji, "Effects of molecular weight and small amounts of d-lactide units on hydrolytic degradation of poly(l-lactic acid)s," *Polymer Degradation and Stability*, 91, 8, 1665–1673, 2006.
- [175] K. Sudesh and H. Abe, *Practical Guide to Microbial Polyhydroxyalkanoates*. iSmithers Rapra Publishing, 2010.
- [176] D. M. Zhang, F. Z. Cui, Z. S. Luo, Y. B. Lin, K. Zhao, and G. Q. Chen, "Wettability improvement of bacterial polyhydroxyalkanoates via ion implantation," *Surface and Coatings Technology*, 131, 1–3, 350–354, 2000.
- [177] S. K. Saha and H. Tsuji, "Hydrolytic Degradation of Amorphous Films of L-Lactide Copolymers with Glycolide and D-Lactide," *Macromol. Mater. Eng.*, 291, 4, 357–368, 2006.
- [178] N. Pons, "Développement de Biocomposites à base de Poly(Acide Lactique) et de Fibres de Verre Altérables - Etude des mécanismes interfaciaux," Thèse de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris Ecole Doctorale Sciences et Génie des Matériaux, 2009.
- [179] P. H. Mott and C. M. Roland, "Aging of Natural Rubber in Air and Seawater," *Rubber Chemistry and Technology*, 74, 1, 79–88, 2001.
- [180] J. V. Gasa, Z. Liu, and M. T. Shaw, "Relationship between density and elongation-at-break of naturally and artificially aged cable materials used in nuclear power plants," *Polymer Degradation and Stability*, 87, 1, 77–85, 2005.

- [181] R. Bernstein, D. K. Derzon, and K. T. Gillen, "Nylon 6.6 accelerated aging studies: thermal-oxidative degradation and its interaction with hydrolysis," *Polymer Degradation and Stability*, 88, 3, 480–488, 2005.
- [182] P. Davies and G. Evrard, "Accelerated ageing of polyurethanes for marine applications," *Polymer Degradation and Stability*, 92, 8, 1455–1464, 2007.
- [183] D. Oldfield and T. Symes, "Long term natural ageing of silicone elastomers," *Polymer Testing*, 15, 2, 115–128, 1996.
- [184] K. T. Gillen, M. Celina, and R. L. Clough, "Density measurements as a condition monitoring approach for following the aging of nuclear power plant cable materials," *Radiation Physics and Chemistry*, 56, 4, 429–447, 1999.
- [185] M. Celina, J. Wise, D. K. Ottesen, K. T. Gillen, and R. L. Clough, "Correlation of chemical and mechanical property changes during oxidative degradation of neoprene," *Polymer Degradation and Stability*, 68, 2, 171–184, 2000.
- [186] V. Le Saux, P. Y. Le Gac, Y. Marco, and S. Calloch, "Limits in the validity of Arrhenius predictions for field ageing of a silica filled polychloroprene in a marine environment," *Polymer Degradation and Stability*, 99, 254–261, 2014.
- [187] K. T. Gillen and M. Celina, "The wear-out approach for predicting the remaining lifetime of materials," *Polymer Degradation and Stability*, 71, 1, 15–30, 2000.
- [188] M. Celina, K. T. Gillen, and R. A. Assink, "Accelerated aging and lifetime prediction: Review of non-Arrhenius behaviour due to two competing processes," *Polymer Degradation and Stability*, 90, 3, 395–404, 2005.
- [189] O. Saito, "On the Effect of High Energy Radiation to Polymers I. Cross-linking and Degradation," *J. Phys. Soc. Jpn.*, 13, 2, 198–206, 1958.
- [190] E. Richaud and J. Verdu, "Vieillissement chimique des polymères - Cinétique de dégradation | Techniques de l'Ingénieur," AM3152, 2011.
- [191] N. Othman, B. Jazrawi, P. Mehrkhodavandi, and S. G. Hatzikiriakos, "Wall slip and melt fracture of poly(lactides)," *Rheol Acta*, 51, 4, 357–369, 2012.
- [192] NatureWorks LLC, "Fiche technique biopolymère ingeo PLA 7001D." .
- [193] T. Gerard and T. Budtova, "Morphology and molten-state rheology of polylactide and polyhydroxyalkanoate blends," *European Polymer Journal*, 48, 6, 1110–1117, 2012.
- [194] I. Zembouai, M. Kaci, S. Bruzard, A. Benhamida, Y.-M. Corre, and Y. Grohens, "A study of morphological, thermal, rheological and barrier properties of Poly(3-hydroxybutyrate-Co-3-Hydroxyvalerate)/polylactide blends prepared by melt mixing," *Polymer Testing*, 32, 5, 842–851, 2013.
- [195] "Données Bouées Marel - <http://www.ifremer.fr/co-en/eulerianPlatform?contextId=395&ptfCode=62450&lang=en#+qcgoodonly>." .
- [196] D. . Rosa, N. . Lotto, D. . Lopes, and C. G. . Guedes, "The use of roughness for evaluating the biodegradation of poly- β -(hydroxybutyrate) and poly- β -(hydroxybutyrate-co- β -valerate)," *Polymer Testing*, 23, 1, 3–8, 2004.
- [197] L.-T. Lim, R. Auras, and M. Rubino, "Processing technologies for poly(lactic acid)," *Progress in Polymer Science*, 33, 8, 820–852, 2008.
- [198] P. J. Barham, A. Keller, E. L. Otun, and P. A. Holmes, "Crystallization and morphology of a bacterial thermoplastic: poly-3-hydroxybutyrate," *J Mater Sci*, 19, 9, 2781–2794, 1984.
- [199] M. Avella, G. L. Rota, E. Martuscelli, M. Raimo, P. Sadocco, G. Elegir, and R. Riva, "Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) and wheat straw fibre composites: thermal, mechanical properties and biodegradation behaviour," *Journal of Materials Science*, 35, 4, 829–836, 2000.

- [200] K. Charlet, "Contribution à l'étude de composites unidirectionnels renforcés par des fibres de lin : relation entre la microstructure de la fibre et ses propriétés mécaniques," Université de Caen, 2008.
- [201] W. C. Oliver and G. M. Pharr, "An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments," *Journal of Materials Research*, 7, 06, 1564–1583, 1992.
- [202] E. Q. Clutton, "ESIS TC4 experience with the essential work of fracture method," in *European Structural Integrity Society*, Volume 27, J.G. Williams and A. Pavan, Ed. Elsevier, 2000, 187–199.
- [203] P. Krawczak, "Essais mécaniques des plastiques - Caractéristiques à long terme et tenacité. Techniques de l'ingénieur," AM 3 511, 1999.
- [204] R. M. Taib, S. Ramarad, Z. A. M. Ishak, and M. Todo, "Properties of kenaf fiber/poly(lactic acid) biocomposites plasticized with polyethylene glycol," *Polymer Composites*, 31, 7, 1213–1222, 2010.
- [205] G. H. Yew, A. M. Mohd Yusof, Z. A. Mohd Ishak, and U. S. Ishiaku, "Water absorption and enzymatic degradation of poly(lactic acid)/rice starch composites," *Polymer Degradation and Stability*, 90, 3, 488–500, 2005.
- [206] D. Koo, A. Du, G. R. Palmese, and R. A. Cairncross, "Moisture management of polylactides: The effect of heat treatment," *Polymer*, 53, 5, 1115–1123, 2012.
- [207] G. Gorrasi and R. Pantani, "Effect of PLA grades and morphologies on hydrolytic degradation at composting temperature: Assessment of structural modification and kinetic parameters," *Polymer Degradation and Stability*, 98, 5, 1006–1014, 2013.
- [208] J. D. Badia, L. Santonja-Blasco, A. Martínez-Felipe, and A. Ribes-Greus, "Hygrothermal ageing of reprocessed polylactide," *Polymer Degradation and Stability*, 97, 10, 1881–1890, 2012.
- [209] G. L. Siparsky, K. J. Voorhees, J. R. Dorgan, and K. Schilling, "Water transport in poly(lactic acid) (PLA), PLA/ polycaprolactone copolymers, and PLA/polyethylene glycol blends," *J Environ Polym Degr*, 5, 3, 125–136, 1997.
- [210] V. Berthé, "Développement de mélanges à base de polylactide à durée de vie contrôlée. Étude des relations microstructure / propriétés / mise en œuvre," Thèse de l'École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2010.
- [211] C. M. Agrawal, D. Huang, J. P. Schmitz, and K. A. Athanasiou, "Elevated Temperature Degradation of a 50:50 Copolymer of PLA-PGA," *Tissue Engineering*, 3, 4, 345–352, 1997.
- [212] V. K. Holm, S. Ndoni, and J. Risbo, "The Stability of Poly(lactic acid) Packaging Films as Influenced by Humidity and Temperature," *Journal of Food Science*, 71, 2, E40–E44, 2006.
- [213] D. Rasselet, A. Ruellan, A. Guinault, G. Miquelard-Garnier, C. Sollogoub, and B. Fayolle, "Oxidative degradation of polylactide (PLA) and its effects on physical and mechanical properties," *European Polymer Journal*, 50, 109–116, 2014.
- [214] R. E. Drumright, P. R. Gruber, and D. E. Henton, "Polylactic Acid Technology," *Adv. Mater.*, 12, 23, 1841–1846, 2000.
- [215] M. Partini and R. Pantani, "FTIR analysis of hydrolysis in aliphatic polyesters," *Polymer Degradation and Stability*, 92, 8, 1491–1497, 2007.
- [216] K. Fukushima, C. Abbate, D. Tabuani, M. Gennari, and G. Camino, "Biodegradation of poly(lactic acid) and its nanocomposites," *Polymer Degradation and Stability*, 94, 10, 1646–1655, 2009.
- [217] S. Wang, C. Song, G. Chen, T. Guo, J. Liu, B. Zhang, and S. Takeuchi, "Characteristics and biodegradation properties of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-

- hydroxyvalerate)/organophilic montmorillonite (PHBV/OMMT) nanocomposite,” *Polymer Degradation and Stability*, 87, 1, 69–76, 2005.
- [218] V. Bellenger, M. Ganem, B. Mortaigne, and J. Verdu, “Lifetime prediction in the hydrolytic ageing of polyesters,” *Polymer Degradation and Stability*, 49, 1, 91–97, 1995.
- [219] E. Richaud and J. Verdu, “Vieillissement chimique des polymères - Mécanismes de dégradation | Techniques de l’Ingénieur,” AM3151, 2011.
- [220] S. Saeidlou, M. A. Huneault, H. Li, and C. B. Park, “Poly(lactic acid) crystallization,” *Progress in Polymer Science*, 37, 12, 1657–1677, 2012.
- [221] R. H. Martin, *Composite Materials: Fatigue and Fracture. Fifth volume*. ASTM International, 1995.
- [222] F. Codari, S. Lazzari, M. Soos, G. Storti, M. Morbidelli, and D. Moscatelli, “Kinetics of the hydrolytic degradation of poly(lactic acid),” *Polymer Degradation and Stability*, 97, 11, 2460–2466, 2012.
- [223] F. von Burkersroda, L. Schedl, and A. Göpferich, “Why degradable polymers undergo surface erosion or bulk erosion,” *Biomaterials*, 23, 21, 4221–4231, 2002.
- [224] Z. Saadi, A. Rasmont, G. Cesar, H. Bewa, and L. Benguigui, “Fungal Degradation of Poly(l-lactide) in Soil and in Compost,” *J Polym Environ*, 20, 2, 273–282, 2012.
- [225] G. Marque, “Absorption de l’eau par les polymères,” Université de Savoie, 2009.
- [226] M. Deroiné, A. Le Duigou, Y.-M. Corre, P.-Y. Le Gac, P. Davies, G. César, and S. Bruzard, “Accelerated ageing of polylactide in aqueous environments: Comparative study between distilled water and seawater,” *Polymer Degradation and Stability*, 108, 319–329, 2014.
- [227] K. Heo, J. Yoon, K. S. Jin, S. Jin, H. Sato, Y. Ozaki, M. M. Satkowski, I. Noda, and M. Ree, “Structural Evolution in Microbial Polyesters,” *J. Phys. Chem. B*, 112, 15, 4571–4582, 2008.
- [228] K. Numata, H. Abe, and Y. Doi, “Enzymatic processes for biodegradation of poly(hydroxyalkanoate)s crystals,” *Canadian Journal of Chemistry*, 86, 6, 471–483, 2008.
- [229] M. C. S. Corrêa, M. L. Rezende, D. S. Rosa, J. A. M. Agnelli, and P. A. P. Nascente, “Surface composition and morphology of poly(3-hydroxybutyrate) exposed to biodegradation,” *Polymer Testing*, 27, 4, 447–452, 2008.
- [230] G. Tomasi, M. Scandola, B. H. Briese, and D. Jendrosseck, “Enzymatic Degradation of Bacterial Poly(3-hydroxybutyrate) by a Depolymerase from *Pseudomonas lemoignei*,” *Macromolecules*, 29, 2, 507–513, 1996.
- [231] R. Chandra and R. Rustgi, “Biodegradable polymers,” 23, 7, 1273–1335, 1998.
- [232] M. Rutkowska, K. Krasowska, A. Heimowska, G. Adamus, M. Sobota, M. Musioł, H. Janeczek, W. Sikorska, A. Krzan, E. Żagar, and M. Kowalczyk, “Environmental Degradation of Blends of Atactic Poly[(R,S)-3-hydroxybutyrate] with Natural PHBV in Baltic Sea Water and Compost with Activated Sludge,” *Journal of Polymers and the Environment*, 16, 3, 183–191, 2008.
- [233] H. Abe, I. Matsubara, and Y. Doi, “Physical Properties and Enzymic Degradability of Polymer Blends of Bacterial Poly[(R)-3-hydroxybutyrate] and Poly[(R,S)-3-hydroxybutyrate] Stereoisomers,” *Macromolecules*, 28, 4, 844–853, 1995.
- [234] T. Iwata, Y. Doi, K. Kasuya, and Y. Inoue, “Visualization of Enzymatic Degradation of Poly[(R)-3-hydroxybutyrate] Single Crystals by an Extracellular PHB Depolymerase†,” *Macromolecules*, 30, 4, 833–839, 1997.
- [235] T. Iwata, Y. Doi, T. Tanaka, T. Akehata, M. Shiromo, and S. Teramachi, “Enzymatic Degradation and Adsorption on Poly[(R)-3-hydroxybutyrate] Single Crystals with Two

- Types of Extracellular PHB Depolymerases from *Comamonas acidovorans* YM1609 and *Alcaligenes faecalis* T1,” *Macromolecules*, 30, 18, 5290–5296, 1997.
- [236] S. Miyazaki, K. Takahashi, M. Shiraki, T. Saito, Y. Tezuka, and K. Kasuya, “Properties of a Poly(3-hydroxybutyrate) Depolymerase from *Penicillium funiculosum*,” *Journal of Polymers and the Environment*, 8, 4, 175–182, 2000.
- [237] T. Hisano, K. Kasuya, Y. Tezuka, N. Ishii, T. Kobayashi, M. Shiraki, E. Oroudjev, H. Hansma, T. Iwata, Y. Doi, T. Saito, and K. Miki, “The Crystal Structure of Polyhydroxybutyrate Depolymerase from *Penicillium funiculosum* Provides Insights into the Recognition and Degradation of Biopolyesters,” *Journal of Molecular Biology*, 356, 4, 993–1004, 2006.
- [238] Y. Doi, Y. Kanesawa, N. Tanahashi, and Y. Kumagai, “Biodegradation of microbial polyesters in the marine environment,” *Polymer Degradation and Stability*, 36, 2, 173–177, 1992.
- [239] Y.-X. Weng, Y. Wang, X.-L. Wang, and Y.-Z. Wang, “Biodegradation behavior of PHBV films in a pilot-scale composting condition,” *Polymer Testing*, 29, 5, 579–587, 2010.
- [240] K. Numata, Y. Kikkawa, T. Tsuge, T. Iwata, Y. Doi, and H. Abe, “Enzymatic Degradation Processes of Poly[(R)-3-hydroxybutyric acid] and Poly[(R)-3-hydroxybutyric acid-co-(R)-3-hydroxyvaleric acid] Single Crystals Revealed by Atomic Force Microscopy: Effects of Molecular Weight and Second-Monomer Composition on Erosion Rates,” *Biomacromolecules*, 6, 4, 2008–2016, 2005.
- [241] A. S. Virk, W. Hall, and J. Summerscales, “Failure strain as the key design criterion for fracture of natural fibre composites,” *Composites Science and Technology*, 70, 6, 995–999, 2010.
- [242] K. M. Z. Hossain, A. J. Parsons, C. D. Rudd, I. Ahmed, and W. Thielemans, “Mechanical, crystallisation and moisture absorption properties of melt drawn polylactic acid fibres,” *European Polymer Journal*, 53, 270–281, 2014.
- [243] G. Deromise, E. Chailleux, B. Forest, L. Riou, N. Lacotte, L. Vouyovitch Van Schoors, and P. Davies, “Long-term mechanical behavior of aramid fibers in seawater,” *Polym Eng Sci*, 51, 7, 1366–1375, 2011.
- [244] C. Lechat, A. R. Bunsell, P. Davies, and A. Piant, “Mechanical behaviour of polyethylene terephthalate & polyethylene naphthalate fibres under cyclic loading,” *J Mater Sci*, 41, 6, 1745–1756, 2006.
- [245] K. B. Broberg, “Critical review of some theories in fracture mechanics,” *Int J Fract*, 4, 1, 11–19, 1968.
- [246] T. Bárány, T. Czirány, and J. Karger-Kocsis, “Application of the essential work of fracture (EWF) concept for polymers, related blends and composites: A review,” *Progress in Polymer Science*, 35, 10, 1257–1287, 2010.
- [247] H. N. Vu, A. Vermogen, C. Gauthier, K. Masenelli-Varlot, and J.-Y. Cavaillé, “Microstructure and fracture behavior of semicrystalline polymer–clay nanocomposites,” *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, 46, 17, 1820–1836, 2008.
- [248] F. Tuba, L. Oláh, and P. Nagy, “Characterization of reactively compatibilized poly(d,l-lactide)/poly(ϵ -caprolactone) biodegradable blends by essential work of fracture method,” *Engineering Fracture Mechanics*, 78, 17, 3123–3133, 2011.
- [249] C. Jördens, S. Wietzke, M. Scheller, and M. Koch, “Investigation of the water absorption in polyamide and wood plastic composite by terahertz time-domain spectroscopy,” *Polymer Testing*, 29, 2, 209–215, 2010.
- [250] D. Valentin, F. Paray, and B. Guetta, “The hygrothermal behaviour of glass fibre reinforced Pa66 composites: A study of the effect of water absorption on their mechanical properties,” *J Mater Sci*, 22, 1, 46–56, 1987.

- [251] I. Merdas, F. ThomINETTE, and J. Verdu, “Hydrolytic ageing of polyamide 11—effect of carbon dioxide on polyamide 11 hydrolysis,” *Polymer Degradation and Stability*, 79, 3, 419–425, 2003.
- [252] B. Jacques, M. Werth, I. Merdas, F. ThomINETTE, and J. Verdu, “Hydrolytic ageing of polyamide 11. 1. Hydrolysis kinetics in water,” *Polymer*, 43, 24, 6439–6447, 2002.
- [253] O. Okamba-Diogo, E. Richaud, J. Verdu, F. Fernagut, J. Guilment, and B. Fayolle, “Molecular and macromolecular structure changes in polyamide 11 during thermal oxidation,” *Polymer Degradation and Stability*, 108, 123–132, 2014.
- [254] E. Roguet, S. Tencé-Girault, S. Castagnet, J. c. Grandidier, and G. Hochstetter, “Micromechanisms involved in the atypical tensile behavior observed in polyamide 11 at high temperature,” *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 45, 22, 3046–3059, 2007.

Étude du vieillissement de biopolymères en milieu marin

Résumé : Les matériaux polymères ont de nombreux avantages comme la légèreté, le coût ou la formabilité mais sont aussi à l'origine de certains problèmes environnementaux actuels. La substitution des polymères conventionnels d'origine pétrochimique et non biodégradables par des polymères biosourcés et biodégradables tels que le polylactide (PLA) ou les polyhydroxyalcanoates (PHA) peut apparaître comme une alternative crédible. Cependant, un des freins à leur développement demeure la faible connaissance de la durée de vie de ces biopolymères lorsqu'ils sont exposés à différents types d'environnements, en particulier en milieu marin si l'on considère une application marine. Dans le cadre de cette étude, il a donc été entrepris de suivre le vieillissement naturel et le vieillissement accéléré du PLA et des PHA en milieu marin dans l'objectif d'appréhender les mécanismes et les cinétiques de dégradation. Dans le but de découpler les effets liés à l'eau, aux sels minéraux et aux microorganismes, les échantillons ont été immergés dans différentes conditions, i.e. en eau distillée, en eau de mer naturelle et en eau de mer filtrée et renouvelée à différentes températures. L'influence du milieu sur la dégradation de ces biopolymères est analysée et discutée, de même que l'influence de la géométrie des pièces (films de différentes épaisseurs, éprouvettes ou fibres).

La caractérisation multi-échelle des différents échantillons vieillis dans ces conditions a conduit à une meilleure connaissance des phénomènes de dégradation mis en jeu et les résultats ont montré des différences très significatives en termes de mécanismes et de cinétiques de dégradation selon les échantillons. D'autre part, des tests respirométriques ont permis d'estimer le pourcentage de biodégradation de chacun de ces biopolymères en milieu marin. Enfin, la prédiction de la durée de vie de ces polymères a été envisagée par l'intermédiaire de deux approches, conduisant à une estimation de leur durabilité dans un milieu bien défini et au regard d'une propriété donnée.

Mots-clés : PLA, PHBV, vieillissement naturel, vieillissement accéléré, dégradation hydrolytique, biodégradation

Abstract : Pollution of nature by plastics is a major environmental problem and better management of the lifetime of polymers is a major challenge for the future. In recent years, bio-based and biodegradable polymers, such as polylactide (PLA), or polyhydroxyalkanoates (PHA) have appeared as an alternative solution in order to solve these problems. One of the limits remains the relative lack of knowledge of their lifetime and degradation behaviour in aqueous environments, and more specifically in the marine environment. In this study natural and accelerated ageing tests were performed under several conditions, distilled water, filtered and renewed seawater and natural seawater, at different temperatures, in order to decouple enzymatic and hydrolytic mechanisms. The aim of this study is to establish a baseline on degradation mechanisms and kinetics, in order to make lifetime predictions of biopolymer behaviour in seawater.

Degradation phenomena have been identified. Biodegradation tests were also performed in a marine environment by following the release of CO₂. Then, lifetime predictions of the properties of these biopolymers at seawater temperature were made using two different approaches.

Keywords : PLA, PHBV, natural ageing, accelerated ageing, hydrolysis, biodegradation